

Detlef Wendisch und Wolfgang Metzner

Zur Kernresonanzspektroskopie von Tetra- und Dihydro-cyclobut[*a*]inden-Derivaten

Aus der Ingenieur-Abteilung für Angewandte Physik, Leverkusen, und dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium, Krefeld-Uerdingen, der Farbenfabriken Bayer AG (Eingegangen am 29. Mai 1968)

Es wird über die kernresonanzspektroskopischen Parameter von zehn Tetrahydro- und vier Dihydro-cyclobut[*a*]inden-Derivaten sowie zwei Tetrahydro-cycloprop[*a*]inden-Derivaten berichtet.

Im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung von photochemisch dargestellten Inden-Chlorolefin-Cycloaddukten¹⁾ beschäftigten wir uns mit der Kernresonanzspektroskopie an Tetra- und Dihydro-cyclobut[*a*]inden-Derivaten (2.3-Benzobicyclo[3.2.0]hepten-(2)- und -heptadien-(2.6)-Derivaten). Verbindungen der beiden Substanzklassen wurden bereits mehrfach beschrieben^{2–7)}. Eingehende Untersuchungen der kernresonanzspektroskopischen Parameter dieser Ringsysteme sind jedoch bisher nicht bekannt geworden, da die NMR-Spektren hier in der Regel sehr komplex sind. Wir haben daher die NMR-Spektren einer größeren Anzahl von Substanzen bei verschiedenen Frequenzen gemessen und die Analysen mittels Computerrechenmethoden durchgeführt.

In allen Kernresonanzspektren der hier untersuchten Verbindungen wurden Aufspaltungsbilder im Bereich der aromatischen Protonen gefunden, die die Anwesenheit eines *ortho*-disubstituierten Aromaten beweisen. Geringe weitreichende Kopplungen der aromatischen Protonen mit den alicyclischen Protonen drückten sich nur in einer schwachen Linienverbreiterung aus. Spinentkopplungsexperimente nach der frequency sweep-Methode lieferten keine signifikanten Ergebnisse, so daß der Beitrag der Klärung des spektralen Habitus der aromatischen Protonen unwesentlich im Hinblick auf das eigentliche Strukturproblem wurde. Daher beschränkt sich die Analyse notwendigerweise auf die Ermittlung der kernresonanzspektroskopischen Parameter für die Aufspaltungsbilder der alicyclischen Protonen.

1) W. Metzner und W. Hartmann, Chem. Ber. **101**, 4099 (1968), vorstehend.

2) A. P. Krapcho und J. H. Lesser, J. org. Chemistry **31**, 2030 (1966).

3) R. W. Turner und T. Seden, Chem. Commun. **1966**, 399.

4) Ch. F. Huebner, P. L. Strachan, E. M. Donoghue, N. Cahoon, L. Dorfman, R. Margerison und E. Wenkert, J. org. Chemistry **32**, 1126 (1967).

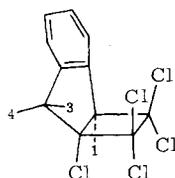
5) E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1458 (1967).

6) Bongsub Kim, Dissertat., Univ. Göttingen 1966.

7) W. Metzner, H. Partale und C. H. Krauch, Chem. Ber. **100**, 3156 (1967).

Durch photosensibilisierte Cycloaddition von 2-Chlor-inden an Tetrachloräthylen erhielten wir das Addukt **1**, dessen NMR-Spektrum bei 60 MHz für die alicyclischen Protonen einen ABX-Typ darstellt.

Die Auswertung des ABX-Systems nach der Methode der „effektiven Larmor-Verschiebung“⁸⁾ ergab die folgenden Parameter:



1

$$\begin{aligned} \delta H^1 \tau &= 5.520 \pm 0.001 \\ \delta H^3 \tau &= 5.895 \pm 0.001 \\ \delta H^4 \tau &= 6.475 \pm 0.001 \\ J_{34} &= (-) 18.50 \pm 0.05 \text{ Hz} \end{aligned}$$

(Solvens: CCl₄; 30°)

Das Vorhandensein von long range-Kopplungen (J_{13} und J_{14}) äußerte sich nur durch eine schwache Linienverbreiterung.

Ähnliche ABX-Typen, gebildet von den Protonen H², H³ und H⁴, lagen in allen weiteren Verbindungen als Unterspektren vor, so daß wir stets die Interpretation der komplexen Spektren mit der ABX-Unterspektrenanalyse begannen.

Das 4-Spin-System der alicyclischen Protonen, das dem NMR-Spektrum des Addukts **2**, gewonnen durch photosensibilisierte Cycloaddition von Inden an Tetrachloräthylen, zugrunde liegt, wurde wie folgt analysiert: Das gut erkennbare ABX-Unterspektrum der Protonen H², H³ und H⁴ wurde zunächst nach der Methode der „effektiven Larmor-Verschiebung“ analysiert. Diese Parameter wurden dann unter Berücksichtigung der Resonanzstelle des Protons H¹ zu einem Erstparametersatz als 4-Spin-Fall zusammengefaßt und als Eingabedaten für den 1. Teil des Computerrechenprogramms LAOCOON II⁹⁾ verwendet. Das erhaltene berechnete Spektrum wurde danach durch Zuordnung der experimentellen Linien zu den berechneten dem experimentellen Spektrum iterativ im 2. Teil des Programms angeglichen. Tab. 1 zeigt die so erhaltenen Daten des Addukts **2**.

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten des Addukts **2**
in CDCl₃ bei 100 MHz; $T = 33^\circ$

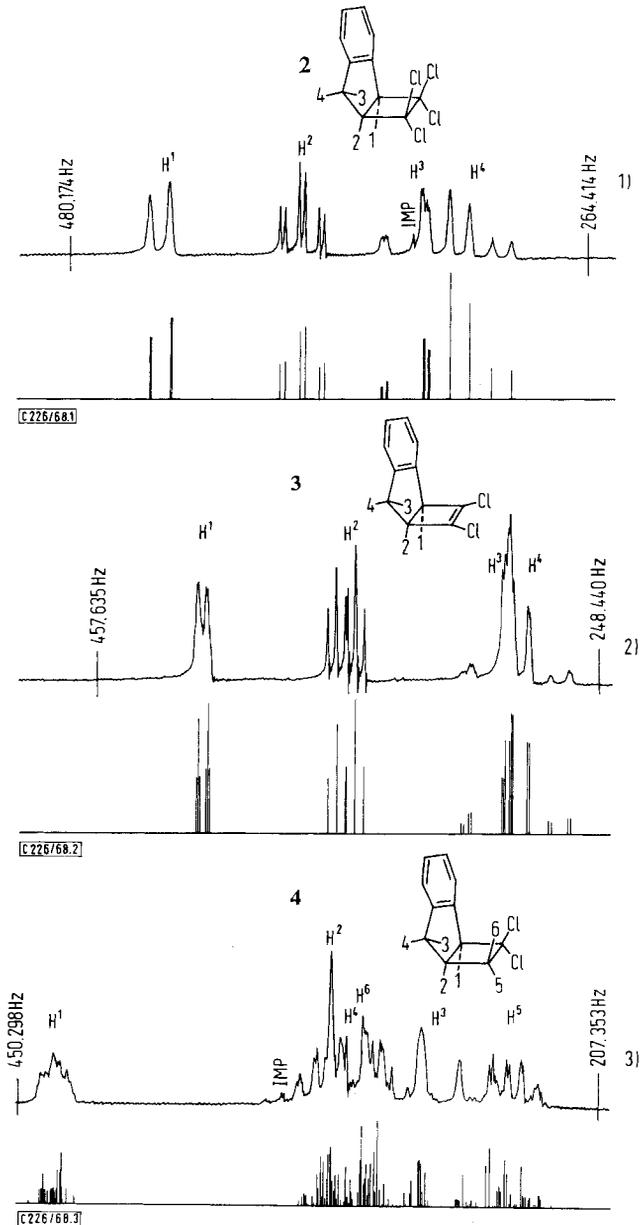
Chemische Verschiebungen [τ]	Kopplungskonstanten [Hz]
$\delta H^1 = 5.5754 \pm 0.0005$	$J_{12} = 8.32 \pm 0.08$
$\delta H^2 = 6.1634 \pm 0.0005$	$J_{13} = 0.30 \pm 0.08$
$\delta H^3 = 6.6194 \pm 0.0005$	$J_{14} = -0.10 \pm 0.08$
$\delta H^4 = 6.8777 \pm 0.0006$	$J_{23} = 1.37 \pm 0.06$
	$J_{24} = 8.86 \pm 0.08$
	$J_{34} = -17.35 \pm 0.07$

In Analogie zum Pentachlor-Derivat **1** zeigt Proton H⁴ in **2** wiederum einen größeren τ -Wert als H³. In **2** liegt mit 8.32 Hz für J_{12} ein typischer Wert für eine *cis*-Kopplung

⁸⁾ Vgl. J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein in „High-resolution Nuclear Magnetic Resonance“, S. 132–138, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1959.

⁹⁾ S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. chem. Physics **41**, 3863 (1964).

in Cyclobutanen vor¹⁰⁾. Proton H² betätigt mit den Protonen H³ und H⁴ stark winkelabhängige Spin-Spin-Kopplungen. Molekülmodelle zeigen, daß für J_{23} wesent-

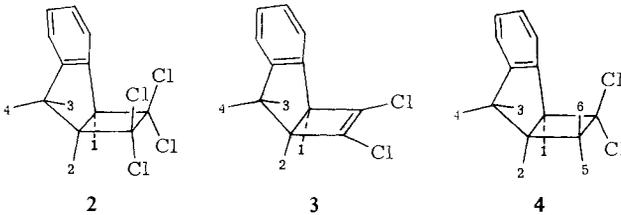


Abbild. 1—3. Gemessene und berechnete 100 MHz-NMR-Spektren der alicyclischen Protonen der Addukte 2 (oben), 3 (Mitte) und 4 (unten) in CDCl_3

¹⁰⁾ H. Weitkamp und F. Korte, Tetrahedron [London] Suppl. 7, 75 (1966).

lich kleinere Werte als für J_{24} erhalten werden müssen. Die berechneten Werte von 1.37 und 8.86 Hz sind damit völlig in Einklang.

Das aus **2** durch Chlorabspaltung gewonnene Produkt **3** zeigt im Kernresonanzspektrum ebenfalls ein überschaubares 4-Spin-System, das ähnlich wie **2** analysiert wurde. Aus den ermittelten Parametern (s. Tab. 2) geht sofort hervor, daß es sich um ein Cyclobuten-Derivat handelt. $J_{12} = 4.02$ Hz liegt in der erwarteten Größenordnung für vicinale *cis*-Kopplungen in Cyclobutenen. Für das unsubstituierte Cyclobuten wurden 4.65 Hz ermittelt¹¹⁾. In **3** sind alle Protonen gegenüber **2** nach höherem Feld verschoben.



Tab. 2. Kernresonanzspektroskopische Parameter von **3** in CDCl_3 bei 100 MHz; $T = 33^\circ$

Chemische Verschiebungen [τ]	Kopplungskonstanten [Hz]
$\delta\text{H}^1 = 5.866 \pm 0.001$	$J_{12} = 4.02 \pm 0.24$
$\delta\text{H}^2 = 6.463 \pm 0.002$	$J_{13} = 0.58 \pm 0.26$
$\delta\text{H}^3 = 7.081 \pm 0.002$	$J_{14} = 0.57 \pm 0.25$
$\delta\text{H}^4 = 7.232 \pm 0.002$	$J_{23} = 2.14 \pm 0.24$
	$J_{24} = 8.74 \pm 0.25$
	$J_{34} = -16.36 \pm 0.19$

Das durch photosensibilisierte Cycloaddition von 1,1-Dichlor-äthylen an Inden entstandene Addukt **4** zeigt für die alicyclischen Protonen im 100 MHz-Kernresonanzspektrum ein relativ komplexes 6-Spin-System, das jedoch nach eingehender Inspektion ein AMX-Unterspektrum der Protonen H^2 , H^3 und H^4 erkennen läßt. Unter Berücksichtigung der Protonen H^1 , H^5 und H^6 konnte mit den Daten der AMX-Unterspektrenanalyse wiederum ein Ersteingabeparametersatz für das Computerrechenprogramm LAOCOON II gefunden werden. Nach iterativer Angleichung wurden die in Tab. 3 verzeichneten Daten erhalten.

Tab. 3. Kernresonanzspektroskopische Parameter des Addukts **4** in CDCl_3 bei 100 MHz; $T = 33^\circ$

Chemische Verschiebungen [τ]	Kopplungskonstanten [Hz] ^{11a)}
$\delta\text{H}^1 = 5.645 \pm 0.001$	$J_{12} = 7.96 \pm 0.24$; $J_{25} = 8.14 \pm 0.30$
$\delta\text{H}^2 = 6.795 \pm 0.002$	$J_{13} = 0.60 \pm 0.27$; $J_{26} = 7.24 \pm 0.27$
$\delta\text{H}^3 = 7.249 \pm 0.001$	$J_{14} = 0.40 \pm 0.25$; $J_{34} = -18.12 \pm 0.25$
$\delta\text{H}^4 = 6.893 \pm 0.002$	$J_{15} = 1.39 \pm 0.21$; $J_{35} = 0.33 \pm 0.21$
$\delta\text{H}^5 = 7.567 \pm 0.001$	$J_{16} = 1.54 \pm 0.28$; $J_{56} = -14.63 \pm 0.26$
$\delta\text{H}^6 = 6.926 \pm 0.002$	$J_{24} = 9.09 \pm 0.27$;

¹¹⁾ E. A. Hill und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2047 (1967).

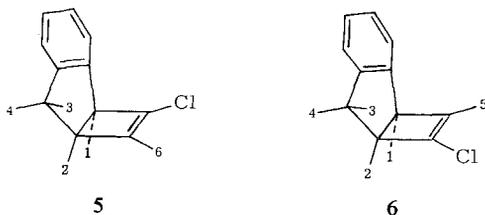
^{11a)} Nicht aufgeführte Kopplungskonstanten zeigten nach der Rechnung Absolutwerte innerhalb der Fehlergrenze oder entfallen lt. Struktur.

In Substanz **4** sollten zwei vicinale *cis*-Kopplungen (J_{12} und J_{25}) und eine vicinale *trans*-Kopplung (J_{26}) vorliegen. In der Tat bestätigten die erhaltenen Werte den Strukturvorschlag für **4**:

$$\begin{array}{ll} J_{12} = 7.96 \pm 0.24 \text{ Hz} & \text{cis/trans} \\ J_{25} = 8.14 \pm 0.30 \text{ Hz} & J_{12}/J_{26} = 1.1 \\ J_{26} = 7.24 \pm 0.27 \text{ Hz} & \text{cis/trans} \\ & J_{25}/J_{26} = 1.12 \end{array}$$

Die Anwesenheit bzw. Lokalisierung zweier geminaler Chloratome kann indirekt durch die Signallage und das Aufspaltungsbild der geminalen Wasserstoffe H^5 und H^6 nachgewiesen werden. Die ermittelte große Differenz für die chemische Verschiebung der Protonen 5 und 6 (64.116 Hz) ist offenbar auf den unterschiedlich großen magnetischen Anisotropieeffekt des Benzolkerns auf diese Protonen zurückzuführen. Daß die geminalen Protonen einer CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft zum Wasserstoff H^2 angehören, geht aus der Tatsache hervor, daß Fernwirkungen mit den geminalen Protonen des Fünfringes vorhanden sind. Der berechnete Wert von -14.633 Hz für J_{56} entspricht nach Größe und Vorzeichen¹²⁾ vollkommen den Erwartungen für geminale Kopplungskonstanten in Cyclobutanderivaten. Eine weitere Bestätigung für Struktur **4** liefern J_{15} und J_{16} . Beide Werte könnten direkt zur Strukturaufklärung herangezogen werden, da in den vicinal-dichlorsubstituierten Cyclobutanderivaten **7**, **8**, **9** und **10** stets die *cis*oide Kopplung über den Ring größer als die entsprechende *trans*oide Kopplung ist. In Substanz **4** sind diese Kopplungen im Rahmen der zugehörigen Fehler gleich. Hier bestimmt vermutlich die CCl_2 -Gruppierung die Kopplungsverhältnisse so stark durch elektronische Effekte, daß sterische Unterschiede im Sinne von *cis*oider oder *trans*oider Wechselwirkung kaum mehr ins Spiel kommen.

Verbindung **5** wurde durch Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Addukt **4** erhalten. Das Cyclobutenderivat **5** fiel ebenfalls im Gemisch mit dem Isomeren **6** bei der Abspaltung von HCl aus den Addukten **9** und **10** an. Das 100 MHz-Kernresonanzspektrum des Substanzgemisches von **5** und **6** konnte direkt analysiert werden, da die Signalfolgen für die beiden Isomeren weitgehend voneinander getrennt waren (s. Abbild. 4). Tab. 4 zeigt die entsprechenden, durch Computerrechnung erhaltenen Parameter. Die Zuordnung der Strukturen **5** und **6** stützt sich auf den Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen für das 7.7a-Dihydro-2aH-cyclobut[a]inden (**12**) (s. S. 4117) ermittelten Werten. Die Zuordnung der beiden olefinischen Protonen



¹²⁾ 12a) I. Fleming und D. H. Williams, *Tetrahedron* [London] **23**, 2747 (1967); vgl. auch: 12b) A. A. Bothner-By in „Advances in Magnetic Resonance“ (Edit. J. S. Waugh), Bd. I, S. 195–316, Academic Press, New York 1965.

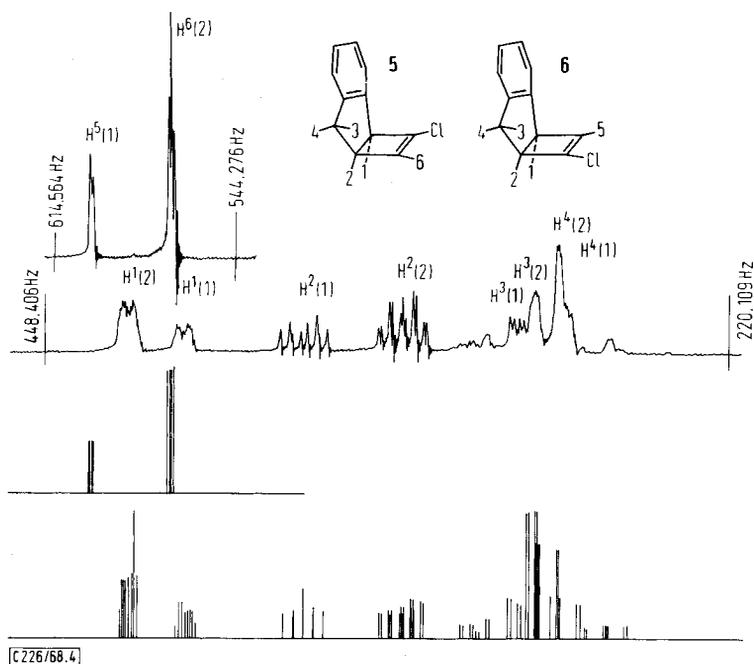
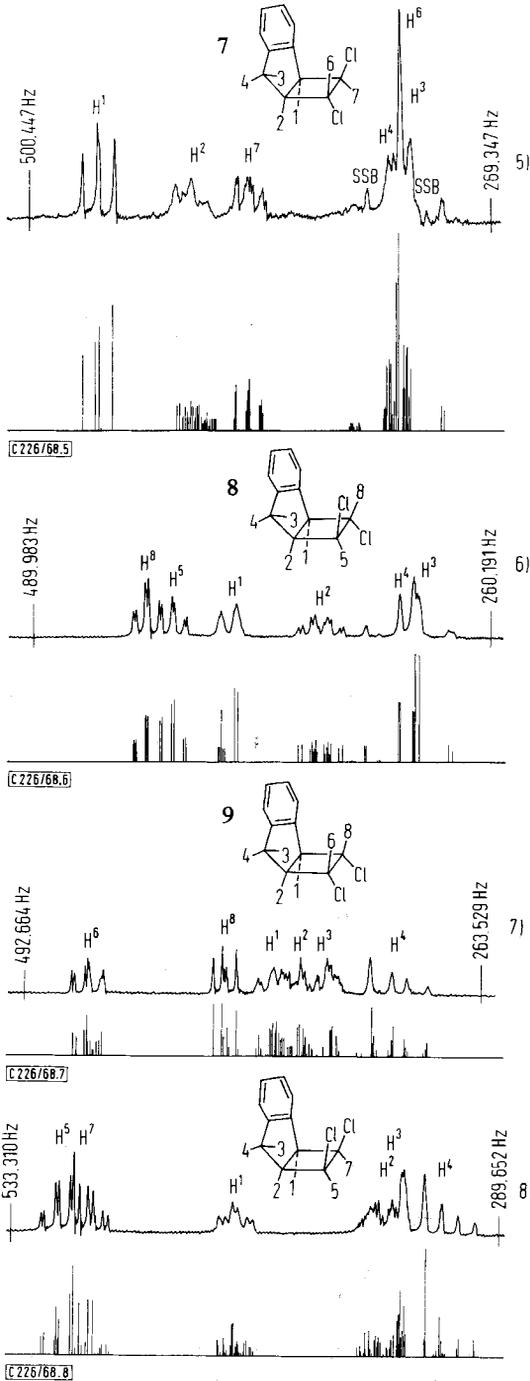


Abbildung 4. Experimentelles und berechnetes 100 MHz-NMR-Spektrum der alicyclischen Protonen des Substanzgemisches aus **5** und **6** (CDCl_3). Mit (1) sind die Protonen von Substanz **6**, mit (2) die von **5** gekennzeichnet

Tab. 4. NMR-Parameter der Addukte **5** und **6** (CDCl_3 ; $T = 33^\circ$; 100 MHz)

Addukt 5	Addukt 6
Chemische Verschiebungen [τ]	
$\delta\text{H}^1 = 5.795 \pm 0.001$	$\delta\text{H}^1 = 5.984 \pm 0.002$
$\delta\text{H}^2 = 6.712 \pm 0.001$	$\delta\text{H}^2 = 6.380 \pm 0.002$
$\delta\text{H}^3 = 7.103 \pm 0.001$	$\delta\text{H}^3 = 7.025 \pm 0.002$
$\delta\text{H}^4 = 7.233 \pm 0.002$	$\delta\text{H}^4 = 7.323 \pm 0.002$
$\delta\text{H}^6 = 4.242 \pm 0.001$	$\delta\text{H}^5 = 3.977 \pm 0.002$
Kopplungskonstanten [Hz] ^{11a)}	
$J_{12} = 3.39 \pm 0.16$	$J_{12} = 3.30 \pm 0.24$
$J_{13} = 0.90 \pm 0.24$	$J_{13} = 1.09 \pm 0.24$
$J_{14} = 0.39 \pm 0.26$	$J_{14} = 1.03 \pm 0.24$
$J_{16} = 1.20 \pm 0.16$	$J_{15} = 1.18 \pm 0.24$
$J_{23} = 1.79 \pm 0.24$	$J_{23} = 3.11 \pm 0.23$
$J_{24} = 8.73 \pm 0.22$	$J_{24} = 7.14 \pm 0.24$
$J_{26} = 0.72 \pm 0.17$	$J_{34} = -15.74 \pm 0.22$
$J_{34} = -16.61 \pm 0.28$	

in **12** ergibt sich aus der Tatsache, daß nur Proton H^6 die günstigsten sterischen Voraussetzungen für long range-Kopplungen mit den Protonen H^3 und H^4 besitzt, die sich im komplexeren Aufspaltungsbild dieses Protons bei τ 3.933 widerspiegeln.



Abbild. 5—8. Experimentelle und berechnete 100 MHz-NMR-Spektren der alicyclischen Protonen der Addukte 7—9 und 10 (unten) in CDCl₃

Danach müssen Proton H⁶ in **5** einen größeren Wert und Proton H⁵ in **6** einen kleineren Wert für die chemische Verschiebung erhalten. Die ermittelten Shiftdifferenzen liegen dann auch in der gleichen Größenordnung:

$$\delta H^5 \text{ 12 } \tau = 3.718$$

$$\delta H^5 \text{ 6 } \tau = 3.977$$

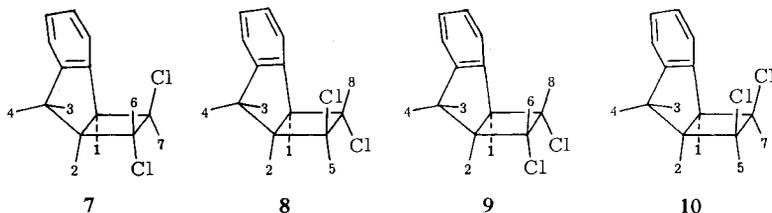
$$\text{Diff. } \tau = 0.259$$

$$\delta H^6 \text{ 12 } \tau = 3.933$$

$$\delta H^6 \text{ 5 } \tau = 4.242$$

$$\text{Diff. } \tau = 0.309$$

Bei den photosensibilisierten Cycloadditionen von *cis*- bzw. *trans*-1,2-Dichloräthyl an Inden wurden die beiden Isomerenpaare **7/8** und **9/10** erhalten.



Die Analyse der 100 MHz-Spektren dieser vier Verbindungen (s. Abbild. 5–8) ging in bereits erläuterter Weise von den ABX-Unterspektren der Protonen H⁴, H³ und H² aus. Tab. 6 und 7 zeigen die ermittelten Parametersätze nach Iteration mit dem 2. Teil von Programm LAOCOON II.

Tab. 5. Vicinale Kopplungskonstanten der Substanzen **7–10** für die Protonen des Cyclobutanringes

Substanz	Kopplungskonstanten [Hz]	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>
7	$J_{12} = 8.44 \pm 0.38$ $J_{17} = 6.29 \pm 0.35$	$J_{26} = 6.33 \pm 0.37$ $J_{67} = 6.34 \pm 0.38$
8	$J_{12} = 7.49 \pm 0.09$ $J_{25} = 6.26 \pm 0.09$	$J_{18} = 1.08 \pm 0.10$ $J_{58} = 6.01 \pm 0.08$
9	$J_{12} = 7.53 \pm 0.23$ $J_{68} = 7.27 \pm 0.22$	$J_{18} = 5.12 \pm 0.18$ $J_{26} = 6.41 \pm 0.25$
10	$J_{12} = 6.67 \pm 0.13$ $J_{17} = 7.38 \pm 0.14$ $J_{25} = 7.29 \pm 0.15$ $J_{57} = 7.46 \pm 0.13$	

Tab. 6. Chemische Verschiebungen [τ] der Addukte **7–10** (CDCl₃; $T = 33^\circ$; 100 MHz)

Proton	Addukt 7	Addukt 8	Addukt 9	Addukt 10
H ¹	5.343 \pm 0.003	6.0899 \pm 0.0006	6.3142 \pm 0.0016	5.7885 \pm 0.0009
H ²	5.831 \pm 0.003	6.5465 \pm 0.0006	6.4395 \pm 0.0019	6.5338 \pm 0.0009
H ³	6.929 \pm 0.004	7.0724 \pm 0.0007	6.5595 \pm 0.0014	6.5590 \pm 0.0010
H ⁴	6.767 \pm 0.003	6.9257 \pm 0.0009	6.9283 \pm 0.0014	6.8300 \pm 0.0009
H ⁵	—	5.8019 \pm 0.0006	—	4.9122 \pm 0.0009
H ⁶	6.839 \pm 0.002	—	5.3933 \pm 0.0014	—
H ⁷	6.093 \pm 0.002	—	—	5.0571 \pm 0.0009
H ⁸	—	5.6508 \pm 0.0006	6.0800 \pm 0.0013	—

Tab. 7. Kopplungskonstanten [Hz] der Addukte **7–10** (CDCl_3 ; $T = 33^\circ$; 100 MHz)^{11a)}

Addukt 7	Addukt 8	Addukt 9	Addukt 10
$J_{12} = 8.44 \pm 0.38$	$J_{12} = 7.49 \pm 0.09$	$J_{12} = 7.53 \pm 0.23$	$J_{12} = 6.67 \pm 0.13$
$J_{14} = 1.26 \pm 0.41$	$J_{13} = -0.15 \pm 0.08$	$J_{13} = 0.55 \pm 0.20$	$J_{13} = 0.40 \pm 0.14$
$J_{17} = 6.29 \pm 0.35$	$J_{14} = 0.52 \pm 0.11$	$J_{14} = -0.68 \pm 0.25$	$J_{14} = -0.34 \pm 0.13$
$J_{23} = 0.83 \pm 0.54$	$J_{15} = 1.13 \pm 0.10$	$J_{16} = 1.18 \pm 0.20$	$J_{15} = 2.23 \pm 0.13$
$J_{24} = 4.02 \pm 0.44$	$J_{18} = 1.08 \pm 0.10$	$J_{18} = 5.12 \pm 0.18$	$J_{17} = 7.38 \pm 0.14$
$J_{26} = 6.33 \pm 0.37$	$J_{23} = 0.71 \pm 0.12$	$J_{23} = 2.55 \pm 0.17$	$J_{23} = 0.99 \pm 0.12$
$J_{27} = 0.88 \pm 0.37$	$J_{24} = 8.58 \pm 0.11$	$J_{24} = 12.30 \pm 0.26$	$J_{24} = 9.05 \pm 0.14$
$J_{34} = -18.94 \pm 0.33$	$J_{25} = 6.26 \pm 0.09$	$J_{26} = 6.41 \pm 0.25$	$J_{25} = 7.29 \pm 0.15$
$J_{46} = 0.97 \pm 0.43$	$J_{34} = -16.97 \pm 0.09$	$J_{28} = 0.27 \pm 0.24$	$J_{27} = 1.23 \pm 0.14$
$J_{47} = 0.64 \pm 0.44$	$J_{45} = -0.14 \pm 0.11$	$J_{34} = -16.51 \pm 0.20$	$J_{34} = -16.76 \pm 0.13$
$J_{67} = 6.34 \pm 0.38$	$J_{58} = 6.01 \pm 0.08$	$J_{68} = 7.27 \pm 0.22$	$J_{35} = 0.44 \pm 0.16$
			$J_{45} = -0.27 \pm 0.15$
			$J_{57} = 7.46 \pm 0.13$

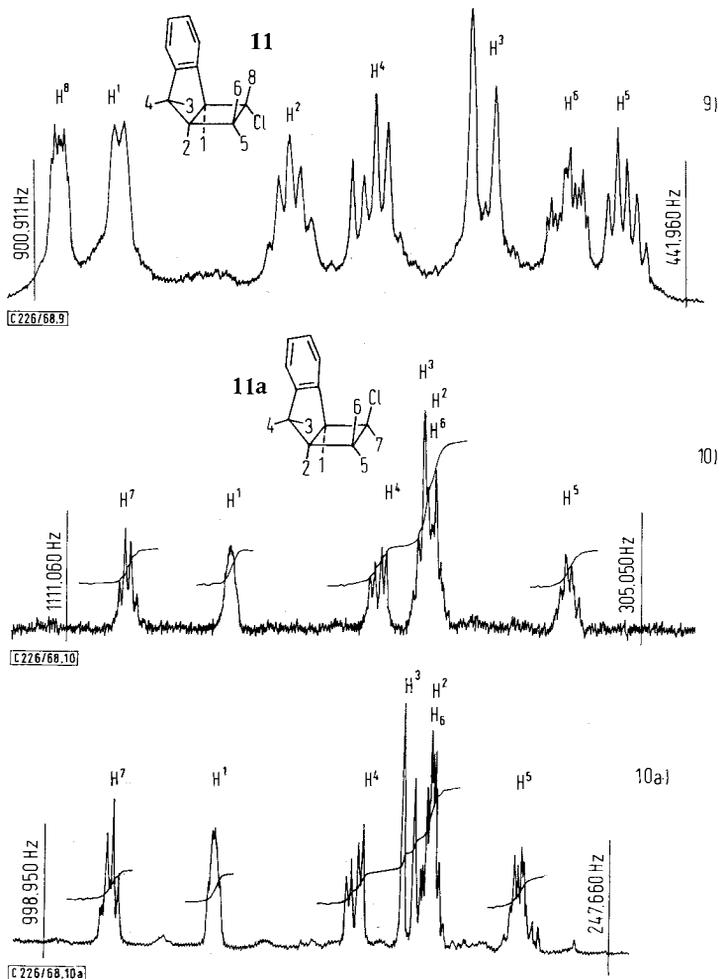
Für die Zuordnung der Isomerenpaare **7/8** und **9/10** waren vor allem die Spin-Spin-Kopplungen zwischen den Protonen des Vierringes entscheidend. Substanz **7** sollte zwei *cis*- und zwei *trans*-Kopplungen zeigen; in Verbindung **8** müßten analoge Kopplungsverhältnisse vorliegen. Für das Isomerenpaar **9/10** sind hingegen für Substanz **9** zwei *cis*- und zwei *trans*-Kopplungskonstanten und für Verbindung **10** vier *cis*-Kopplungen zu erwarten. Die Kopplungskonstanten für *cis*- und *trans*-ständige Protonen des alicyclischen Vierringes sind im allgemeinen nicht so gut unterscheidbar wie in Cyclopropanderivaten, doch ist in der Mehrzahl der Fälle mit größeren Werten für die *cis*-Kopplungen zu rechnen. *Weitkamp* und *Korte*¹⁰⁾ stellten bei 20 Cyclobutanderivaten fest, daß der Quotient J_{cis}/J_{trans} zwischen 1 und 1.5 lag. Tab. 5 zeigt eine Gegenüberstellung der durch Computerrechnung erhaltenen Werte für die vicinalen Kopplungen der Vierringprotonen der hier untersuchten vier isomeren Dichlorverbindungen.

Im wesentlichen sind die Strukturvorschläge **7** bis **10** mit den NMR-Spektren aus der Sicht der vicinalen Kopplungen der Vierringprotonen durchaus konsistent. Lediglich im Parametersatz für Substanz **8** fällt auf, daß für die *trans*-Kopplung J_{18} der sehr kleine Wert von etwa 1 Hz gefunden wird. Die Ursache hierfür bleibt ungeklärt. Kontrollrechnungen und Messungen der Spektren bei einer anderen Frequenz (hier 220 MHz) bestätigten andererseits die Konsistenz des für **8** erhaltenen Datensatzes. In allen 4 Isomeren ist J_{23} wiederum kleiner als J_{24} . Die verschiedenartige Chlorsubstitution in den Verbindungen hat offenbar auch zur Folge, daß damit unterschiedliche Winkelverhältnisse für den Molekülteil mit den Protonen H^2 , H^3 und H^4 ins Spiel kommen. Für das Isomerenpaar **9/10** können die chemischen Verschiebungen der Protonen H^6/H^8 bzw. H^5/H^7 zur Zuordnung herangezogen werden. Aus dem Spektrum von **9** wurden für die chemischen Verschiebungen der Protonen H^6 und H^8 viel größere τ -Werte als für die Protonen H^5 und H^7 von **10** ermittelt.

Auf die *syn*-ständigen Protonen H^6 und H^8 kann sich die diamagnetische Anisotropie des Benzolkerns ungestört auswirken (keine Behinderung durch Chloratome), so daß diese Protonen bei höherem Feld absorbieren als die Protonen H^5 und H^7 in **10**.

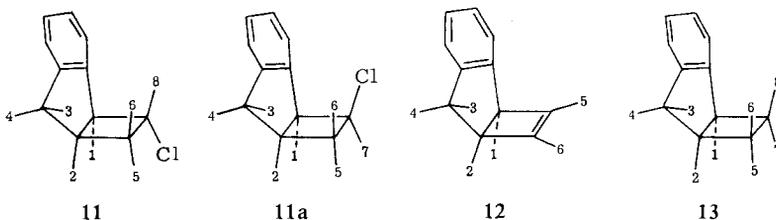
Diese Tatsache konnte bestätigt werden durch die Beobachtung selektiver Solvens-effekte auf diese Cyclobutanprotonen bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel. Für das Isomerenpaar 7/8 bleiben analoge Diskussionen z. T. wertlos, da durch die besondere Art der Chlorsubstitution die Einflußsphäre der diamagnetischen Anisotropie des Aromaten empfindlich gestört ist. Die Strukturcharakterisierung dieser Verbindungen mußte sich daher im wesentlichen auf die Diskussion der Kopplungskonstanten beschränken.

Bei der photosensibilisierten Cycloaddition von Vinylchlorid an Inden wurde das Addukt **11** erhalten. Dessen NMR-Spektren bei 60 und 100 MHz waren recht unübersichtlich, so daß wir sofort zu 220 MHz als Meßfrequenz übergingen. Hierbei sind alle sieben alicyclischen Protonen gut voneinander getrennt (s. Abbild. 9). Für die

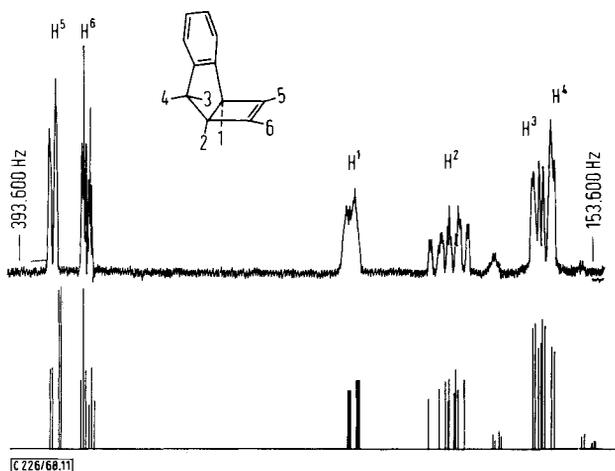


Abbild. 9, 10 und 10a. 220 MHz-NMR-Spektren der alicyclischen Protonen der Addukte **11** und **11a** (beide CDCl_3), sowie **11a** (unten) in C_6D_6

Protonenzuordnungen wurden die bereits beschriebenen NMR-Daten für das Addukt **4** herangezogen. Aus **11** wurde durch HCl-Abspaltung das 7.7a-Dihydro-2a*H*-cyclobut[*a*]inden (**12**) dargestellt. Dessen Hydrierung führte zum 2.2a.7.7a-Tetrahydro-1*H*-cyclobut[*a*]inden (**13**).



Das Kernresonanzspektrum von **12** bei 60 MHz zeigt einen nicht allzu komplizierten 6-Spin-Typ für die alicyclischen Protonen. Bei der Analyse diente wiederum das ABX-Unterspektrum der Protonen H⁴, H³ und H² als Ausgangsinformation. Die beiden olefinischen Protonen H⁵ und H⁶ sind zum anderen gut von den übrigen Protonen getrennt und bilden ein AB-System, das weitere Kopplungen zu anderen Protonen erkennen läßt (s. Abbild. 11). Über die Zuordnung dieser Protonen ist bereits in Zusammenhang mit den Verbindungen **5** und **6** gesprochen worden. Tab. 8 enthält den nach iterativer Verbesserung gewonnenen Parametersatz für **12**.



Abbild. 11. Gemessenes und berechnetes 60 MHz-NMR-Spektrum der alicyclischen Protonen des 7.7a-Dihydro-2a*H*-cyclobut[*a*]inden (**12**) (CCl₄)

Die Größen der chemischen Verschiebungen der Protonen H¹ bis H⁴ von **12** entsprechen denen der Verbindungen **3**, **5** und **6**. Auch die Größen der chemischen Verschiebungen von H⁵ und H⁶ mit τ 3.718 und 3.933 beweisen, daß es sich hier um olefinische Protonen des Cyclobutenringes handelt, da für das Cyclobuten τ 3.97

Tab. 8. Kernresonanzspektroskopische Parameter von **12** in CCl₄ bei 60 MHz; *T* = 30°

Chemische Verschiebungen [τ]	Kopplungskonstanten [Hz] ^{11a)}
$\delta H^1 = 5.792 \pm 0.005$	$J_{12} = 3.70 \pm 0.55$
$\delta H^2 = 6.478 \pm 0.006$	$J_{15} = 0.88 \pm 0.49$
$\delta H^3 = 7.001 \pm 0.005$	$J_{23} = 2.25 \pm 0.41$
$\delta H^4 = 7.222 \pm 0.009$	$J_{24} = 4.50 \pm 0.70$
$\delta H^5 = 3.718 \pm 0.005$	$J_{34} = -16.74 \pm 0.48$
$\delta H^6 = 3.933 \pm 0.005$	$J_{36} = 1.65 \pm 0.63$
	$J_{46} = -1.76 \pm 0.69$
	$J_{56} = 3.49 \pm 0.47$

gefunden wurde¹¹⁾. Der Wert von 3.70 ± 0.55 Hz für J_{12} deutet auch auf das Vorliegen eines Cyclobuten-Systems hin¹¹⁾. J_{56} ist mit 3.49 ± 0.47 Hz ebenfalls typisch für die Kopplung der olefinischen Protonen in Cyclobutenderivaten^{11, 12a, 13, 14)}. Die relativ kleinen Werte für derartige Kopplungen erklären sich offenbar aus der bekannten Tatsache, daß in Cycloolefinen mit fallender Ringgröße auch die entsprechenden Kopplungen kleiner werden^{15, 16)}.

Nach Roberts¹¹⁾ sollten für die Kopplungskonstanten J_{15} und J_{26} Werte um 1 Hz gefunden werden, wenn man den Stammkohlenwasserstoff Cyclobuten zum Vergleich heranzieht. In den hier untersuchten Cyclobutenderivaten **5**, **6** und **12** wurden die folgenden Daten ermittelt:

12 $J_{15} = 0.88 \pm 0.49$ Hz;	12 $J_{26} =$ Absolutwert innerhalb der Fehlergrenze
6 $J_{15} = 1.18 \pm 0.24$ Hz;	5 $J_{26} = 0.72 \pm 0.17$ Hz

Tab. 9. Chemische Verschiebungen [τ]^{*)} der alicyclischen Protonen von **4**, **11**, **11a** und **13**

	4 (CDCl ₃)	11 (CCl ₄)	11a (CDCl ₃)	13 (CDCl ₃)
H ¹	5.65	6.18	5.99	6.31
H ²	6.80	6.73	ca. 7.70	7.00
H ³	7.25	7.34	ca. 7.70	7.30
H ⁴	6.89	7.00	6.93	6.90
H ⁵	7.57	7.80	8.20	7.82
H ⁶	6.93	7.62	ca. 7.70	ca. 8.24
H ⁷	—	—	5.34	7.52
H ⁸	—	5.99	—	ca. 8.24

*) Bei **4** sind die aus Tab. 3 entnommenen Daten auf zwei Dezimalen aufgerundet; bei **11**, **11a** und **13** wurden die chemischen Verschiebungen direkt aus den 220 MHz-Spektren im Sinne der 1. Ordnung entnommen.

13) O. L. Chapman, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2014 (1963).

14) W. R. Roth und B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. **685**, 56 (1965).

15) G. V. Smith und H. Kriloff, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2016 (1963).

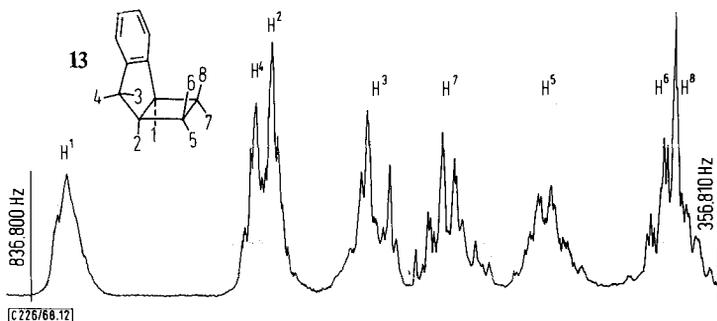
16) P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2017 (1963).

Da mit dem berechneten Parametersatz für das NMR-Spektrum von **4** (s. Tab. 3) eine Schlüsselinformation für die kernresonanzspektroskopische Strukturmerrmittlung von **11** und **13** vorlag, wurden nur die sehr übersichtlichen 220 MHz-Spektren dieser Substanzen ohne komplette Computeranalyse herangezogen. Tab. 9 zeigt eine entsprechende Zuordnung der alicyclischen Protonen von **11** und **13** im Vergleich zu **4**. Ein deutlicher Gang der chemischen Verschiebungen der alicyclischen Protonen wird bei Übergang von Di- zu Monochlorverbindung und Kohlenwasserstoff sichtbar.

Bezüglich der konfigurativen Stellung des Chloratoms in **11** können die Ergebnisse der Computeranalyse für die Addukte **9** und **10** herangezogen werden. Das *syn*-ständige Proton H⁸ in **9** hat eine chemische Verschiebung von τ 6.08, während im entsprechenden Isomeren **10** das *anti*-ständige Proton H⁷ τ 5.057 zeigt. Vergleicht man den Wert von τ 5.99 in **11** mit τ 6.08 in **9**, so ergibt sich für das Chloratom in **11** die *anti*-Stellung. Bei der Hydrierung von **5** konnte das entsprechende *syn*-Isomere (**11a**) erhalten werden. Aus dessen 220 MHz-Spektrum in CDCl₃ wurden die in Tab. 9 bezeichneten chemischen Verschiebungen direkt entnommen. Proton H⁷ zeigt hier τ 5.34, so daß durch Vergleich mit **9**, **10** und **11** (s. oben) daraus unmittelbar die *syn*-Stellung des Chloratoms in **11a** geschlossen werden kann. Da das 220 MHz-Spektrum von **11a** in CDCl₃ (s. Abbild. 10) die Signale der Protonen H², H³ und H⁶ nicht genügend trennt, wurde ein weiteres 220 MHz-Spektrum von **11a** in Deuterobenzol-Lösung aufgenommen (s. Abbild. 10a). Daraus konnten die nachfolgenden Daten entnommen werden:

δH^1	τ 6.330	δH^5	τ 8.273
δH^2	ca. 7.71 ₄	δH^6	ca. 7.71 ₄
δH^3	7.570	δH^7	5.670
δH^4	7.214		

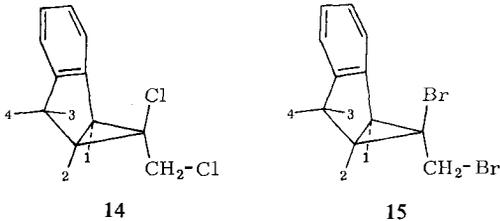
Die 220 MHz-Spektren der Verbindungen **11**, **11a** und **13** wurden in verschiedenen Solventien aufgenommen, um bestimmte Solvenseffekte zu studieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sowie die Berechnung der diesbezüglichen Spektren werden an anderer Stelle beschrieben.



Abbild. 12. 220 MHz-NMR-Spektrum der alicyclischen Protonen des 2,2a,7,7a-Tetrahydro-1H-cyclobut[a]indens (**13**)

Außer den bisher behandelten Spektren von Tetra- und Dihydro-cyclobut[*a*]inden-Derivaten wurden noch zwei Tetrahydro-cycloprop[*a*]inden-Derivate untersucht.

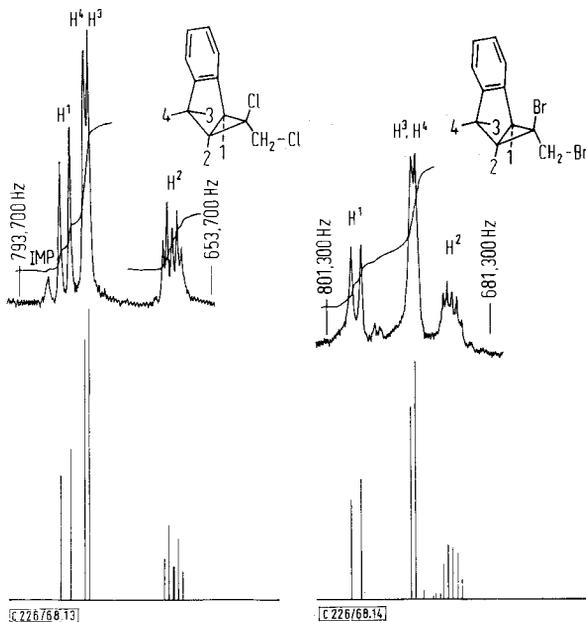
Bei der Chlorierung und Bromierung von **12** werden als Hauptprodukte die Cyclopropanverbindungen **14** und **15** erhalten:



14 und **15** zeigen im 220 MHz-Spektrum (Abbild. 13 und 14) sehr übersichtliche 4-Spin-Systeme für die alicyclischen Protonen. H^4 , H^3 und H^2 bilden auch hier ein gut erkennbares ABX-Unterspektrum. Nach Analyse dieser ABX-Unterspektren konnte dann jeweils wieder ohne Schwierigkeiten ein Eingabeparametersatz für den 1. Teil des Computerprogramms LAOCOON II gefunden werden. Nach iterativer Angleichung der experimentellen Linien an die berechneten Übergänge wurden für die beiden Cyclopropane die Parametersätze der Tab. 10 gefunden.

Tab. 10. Kernresonanzspektroskopische Parameter für die Substanzen **14** und **15** ($CDCl_3$; $T = 18^\circ$; 220 MHz)

	14	15
Chemische Verschiebungen [τ]		
H^1	6.5440 ± 0.0003	6.4591 ± 0.0005
H^2	6.8982 ± 0.0003	6.7750 ± 0.0005
H^3	6.6148 ± 0.0003	6.6476 ± 0.0005
H^4	6.6142 ± 0.0003	6.6496 ± 0.0005
$-CH_2-$	5.8682 ± 0.0005	5.8160 ± 0.0005
Kopplungskonstanten [Hz]		
J_{12}	7.23 ± 0.05	7.16 ± 0.08
J_{13}	-0.15 ± 0.05	-0.18 ± 0.08
J_{14}	0.14 ± 0.05	—
J_{23}	1.35 ± 0.05	1.10 ± 0.08
J_{24}	5.12 ± 0.05	5.56 ± 0.08
J_{34}	-16.99 ± 0.05	-17.95 ± 0.08



Abbild. 13 und 14. Gemessene und berechnete 220 MHz-NMR-Spektren der alicyclischen Protonen der Verbindungen **14** (links) und **15** (rechts) (CDCl_3)

Die Protonen H^1 und H^2 von **14** und **15** zeigen Resonanzstellen, die bei höherem Feld als die entsprechenden Protonen der untersuchten Vierringverbindungen liegen:

$$\delta\text{H}^1 \text{ 14 } \tau \text{ 6.5540}$$

$$\delta\text{H}^1 \text{ 15 } \tau \text{ 6.4591}$$

Mittelwert für δH^1 in den
Cyclobutanderivaten $\tau \text{ 5.80}$

$$\delta\text{H}^2 \text{ 14 } \tau \text{ 6.8982}$$

$$\delta\text{H}^2 \text{ 15 } \tau \text{ 6.7750}$$

Mittelwert für δH^2 in den
Cyclobutanderivaten $\tau \text{ 6.44}$

Daraus kann geschlossen werden, daß es sich hier um Cyclopropan-Protonen handelt, da die besonderen Bindungsverhältnisse des alicyclischen Dreiringes und das Vorliegen einer magnetischen Anisotropie stets zu Absorptionen der Cyclopropan-Protonen bei relativ hohem Feld führen¹⁷⁾.

Die ermittelten Daten für die Kopplungskonstanten J_{12} von 7.229 bzw. 7.159 Hz zeigen sofort, daß die Protonen 1 und 2 *cis*-ständig sind, da für die Größe vicinaler *cis*-Kopplungen in Cyclopropanen im allgemeinen Werte zwischen 7 und 11 Hz zu erwarten sind¹⁸⁾.

Ob die Chlor- bzw. Brommethylgruppe in **14** bzw. **15** tatsächlich, wie in den Formeln gezeichnet, *anti*-ständig ist, ist schwer zu entscheiden. Die Resonanzen für die Protonen zeigen keine Aufspaltungen, die sonst als struktursignifikante Charakteristika zur

¹⁷⁾ D. J. Patel, M. E. H. Howden und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3218 (1963).

¹⁸⁾ J. D. Graham und M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2249 (1962); H. M. Hutton und T. Schaefer, Canad. J. Chem. **41**, 684, 1623 und 2429 (1963); K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2788 (1963).

Klärung herangezogen werden könnten. Ebenso ist eine Entscheidung über die chemische Verschiebung schwierig, da sich sowohl die diamagnetische Anisotropie des alicyclischen Dreiringes und des Benzolkerns auswirken können als auch eine Rotationsisomerie um die Bindung zwischen Cyclopropanring und Chlor- bzw. Brommethylgruppe. Nach Vorliegen geeigneter Vergleichssubstanzen wird dieses Strukturproblem weiter verfolgt.

Die Werte für die Kopplungen J_{23} und J_{24} in **14** und **15** zeigen, daß sich die besonderen Winkelverhältnisse des Cyclopropanringes auch hier bemerkbar machen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß es möglich ist, an Tetrahydro- und Dihydro-cyclobut[a]inden-Derivaten Protonenzuordnungen zu treffen und damit die Strukturen der vielzähligen Isomeren sicherzustellen. Die Eindeutigkeit der Ergebnisse konnte nur durch Kombination der Messungen der NMR-Spektren bei verschiedenen Meßfrequenzen mit Computerberechnungen erzielt werden.

Den Herren Direktoren Prof. Dr. I. Ugi, Dr. K. Sigwart und Dr. H. Schnell der Farbenfabriken Bayer AG danken wir sehr herzlich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit. Den Herren Dr. W. Naegele, Dr. H. Wunderlich und Dr. W. Hartmann sei für einige Diskussionen gedankt. Den Herren B. Hähner und E. Steinig danken wir für experimentelle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

1.1.2.2.7a-Pentachlor-2.2a.7.7a-tetrahydro-1H-cyclobut[a]inden (1): Bei 20° wurden 15 g 2-Chlor-inden, 2 g Benzophenon und 150 ccm Tetrachloräthylbenzol 32 Std. belichtet (Hg-Hochdruckbrenner, Phillips HPK-125 W). Nach Abziehen unumgesetzter Ausgangsprodukte und Filtrieren über eine Al₂O₃-Säule mit Petroläther lieferte die fraktionierte Destillation 9,2 g (45%, bezogen auf umgesetztes 2-Chlor-inden) **1** als Öl (Sdp._{0,7} 127–130°).

C₁₁H₇Cl₅ (316.5) Ber. C 41.8 H 2.2 Cl 56.0

Gef. C 42.3 H 2.0 Cl 55.5 Mol.-Gew. 306 (osmometr. in Aceton)

Die Präparierung der Substanzen **2–15** erfolgte wie vorstehend beschrieben¹⁾.

Kernresonanzspektren: Die Aufnahme der NMR-Spektren bei 60 MHz erfolgte mit dem A 60-NMR-Spektrometer der Fa. Varian. Die Kalibrierung wurde nach der Seitenbandenmethode durchgeführt. Die Seitenbanden des als inneren Standard verwendeten Tetramethylsilans (TMS, $\tau = 10$)*) wurden mit einem Wide Range-Oscillator der Fa. Hewlett-Packard, Modell 200 CD, erzeugt und ihre Frequenz mit dem 5245 L Electronic Counter des gleichen Herstellers bestimmt. Die 100 MHz-Spektren wurden mit dem HA 100-Spektrometer der Fa. Varian gemessen. Hier erfolgte die Kalibrierung durch exakte Messung der Frequenz des Frequency Sweeps an mehreren Stellen der Spektren unter Benutzung des Zählers V 4315. Zur Messung der 220 MHz-NMR-Spektren diente ein HR-SC-220-Spektrometer (High resolution superconducting NMR system) mit Supraleitungsmagneten (51.7 KG) der Fa. Varian. Die 220 MHz-Spektren wurden ebenfalls nach der Seitenbandenmethode unter Verwendung eines Push Button Oscillators, Modell 241 A, der Fa. Hewlett-Packard und eines Zählers der gleichen Firma (Modell 5245 L) kalibriert.

*) Die auf den Abbildungen erscheinenden Werte der Frequenzmarken beziehen sich auf TMS = 0 Hz.

Durchführung der Computerrechnungen: Die Rechnungen mit dem Programm LAOCOON II für die 4- und 5-Spin-Systeme wurden an der Rechenanlage IBM 7070/74 des Rechenzentrums der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, und an dem Computer IBM 360/44 der Ingenieurabteilung für Angewandte Physik durchgeführt. Alle 6- und 7-Spin-Fälle wurden an der IBM 7090-Rechenanlage der IBM Düsseldorf gerechnet.

[226/68]
