

Harald Günther\* und Toni Keller\*\*

Anwendungen der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Spektroskopie, I

## Die Fourier-Transform-Spektren von Cycloheptatrienen und Norcaradienen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln\* und der Bruker Physik AG, Karlsruhe-Forchheim\*\*

(Eingegangen am 12. Juni 1970)

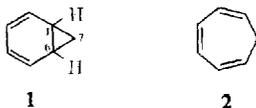
Für eine Reihe von Cycloheptatrienen und Norcaradienen wurden mit Hilfe der Fourier-Transformations-Technik die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen bestimmt und teilweise zugeordnet. Die Ergebnisse zeigen, daß die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Spektroskopie für die Strukturzuordnung von Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenzisomeren in idealer Weise geeignet ist. Der abschirmende Effekt des Dreirings für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz ist im Norcaradiensystem geringer als im Cyclopropan.

### Applications of $^{13}\text{C}$ Resonance Spectroscopy, I

#### The Fourier Transform Spectra of Cycloheptatrienes and Norcaradienes

$^{13}\text{C}$ -resonances have been determined for a series of cycloheptatrienes and norcaradienes using the Fourier transform technique. The results show the  $^{13}\text{C}$ -resonance spectroscopy to be ideally suited for the structure assignment of cycloheptatriene-norcaradiene valence isomers. For the norcaradiene system, the shielding effect of the three membered ring on the  $^{13}\text{C}$ -resonance is less than in cyclopropane.

Strukturzuordnungen von Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenzisomeren sind bisher nahezu ausschließlich mit Hilfe der Protonenresonanz-Spektroskopie getroffen worden<sup>1)</sup>. Als Kriterium diente dabei einmal die Resonanzfrequenz der Protonen 1-H und 6-H, die im Norcaradien-System **1** auf der  $\tau$ -Skala in den Bereich von 6.1 bis 7.2 ppm fällt, im Cycloheptatrien **2** dagegen bei ca. 4.5 ppm gefunden wird. Soweit



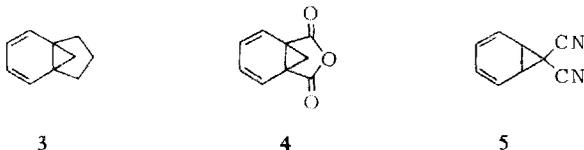
es sich nicht um 7,7-disubstituierte Systeme handelt, kann ferner die Resonanzfrequenz der Protonen an C-7 wichtig sein, die für **1** im Absorptionsbereich der Dreiringprotonen um 9 ppm, für **2** im Bereich der Resonanzen allylständiger Protonen um 7.5 ppm erwartet wird. Bei 7-monosubstituierten Systemen ist allerdings dieser

<sup>1)</sup> M. Görlitz und H. Günther, Tetrahedron [London] **25**, 4467 (1969), und dort zitierte Literatur.

Unterschied wegen der hinzukommenden Substituenten-Effekte und der möglichen *endo-exo*-Isomerie weniger charakteristisch und für gesicherte Strukturzuordnungen kaum geeignet.

Zum anderen erlaubt die Analyse der H,H-Kopplungskonstanten eindeutige Aussagen über die Lage der Doppelbindungen, da insbesondere die vicinalen Kopplungskonstanten  $^3J$  von der Bindungslänge abhängig sind<sup>2)</sup>. Die gemessene Alternanz der  $^3J$ -Werte an den benachbarten HC-CH-Fragmenten gestattet es daher, zwischen den isomeren Strukturen **1** und **2** zu differenzieren<sup>3)</sup>. Diese Information ist besonders dann unentbehrlich, wenn die untersuchten Systeme in 1.6-Stellung disubstituiert sind und damit die Anzahl der olefinischen Protonen in beiden Strukturtypen gleich wird. In Systemen, die an C-7 mindestens ein Wasserstoffatom tragen, ist ferner die  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante in dieser Position aufschlußreich. Im Norcaradien-System beträgt sie 164 Hz<sup>4)</sup>, im Cycloheptatrien dagegen nur 132 Hz<sup>4)</sup>, kann allerdings in gespannten Systemen bis auf 147 Hz anwachsen<sup>5)</sup>.

Das Interesse am Norcaradien-Cycloheptatrien-System konzentriert sich gegenwärtig auf die Frage, welcher Art die Substituenten-Einflüsse sind, die den Energieunterschied zwischen den isomeren Strukturen **1** und **2** bestimmen. Seit der ersten Darstellung der authentischen Norcaradiene **3**<sup>6)</sup>, **4**<sup>7)</sup> und **5**<sup>8)</sup> sowie der Beobachtung eines fluktuierenden Systems vom Typ **1**  $\rightleftharpoons$  **2** beim 7-Trifluormethyl-7-cyan-cycloheptatrien<sup>9)</sup> sind zahlreiche weitere Derivate bekannt geworden, bei denen entweder



schnelle, reversible Gleichgewichte vorliegen oder eine der beiden valenzisomeren Strukturen so stark stabilisiert ist, daß die andere nicht mehr nachgewiesen werden kann<sup>1,10)</sup>. Für einen systematischen Vergleich der Substituenten-Effekte sind daher gesicherte Strukturzuordnungen von großer Bedeutung. Wir haben deshalb untersucht, inwieweit die Resonanzfrequenz der  $^{13}\text{C}$ -Atome für eine Unterscheidung von Norcaradien- und Cycloheptatrien-Isomeren herangezogen werden kann. Dazu wurden die  $^{13}\text{C}$ -Spektren verschiedener Cycloheptatriene und Norcaradiene gemessen. Wir bedienen uns dabei der neuen Fourier-Transform-Spektroskopie<sup>11)</sup> in Verbindung mit einer Breitband-Protonenentkopplung. Diese Meßtechnik erlaubt es

<sup>2)</sup> J. B. Pawliczek und H. Günther, *Tetrahedron* [London] **26**, 1755 (1970); dort weitere Literatur.

<sup>3)</sup> H. Günther und H.-H. Hinrichs, *Liebigs Ann. Chem.* **706**, 1 (1967).

<sup>4)</sup> H. Günther, *Z. Naturforsch.* **20b**, 948 (1965).

<sup>5)</sup> H. Günther, unveröffentlicht.

<sup>6)</sup> E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 673.

<sup>7)</sup> R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro und A. Eschenmoser, *Helv. chim. Acta* **46**, 2893 (1963).

<sup>8)</sup> E. Ciganek, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 652 (1965).

<sup>9)</sup> E. Ciganek, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1149 (1965).

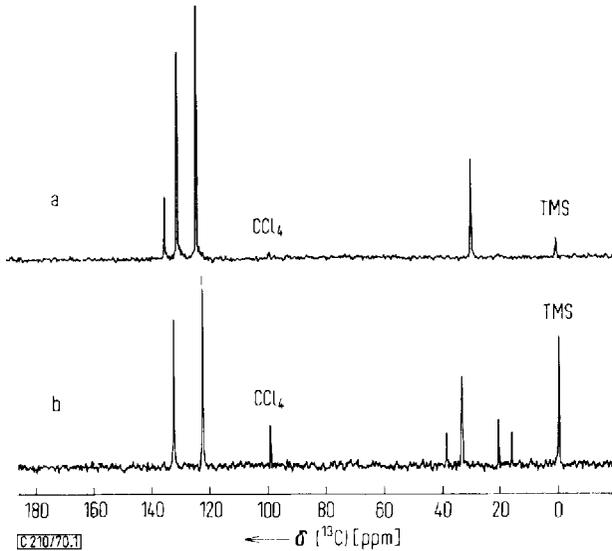
<sup>10)</sup> M. Regitz, H. Scherer und W. Anschütz, *Tetrahedron Letters* [London] **1970**, 753.

<sup>11)</sup> R. R. Ernst und W. A. Anderson, *Rev. sci. Instruments* **37**, 93 (1966).

erstmals, befriedigende  $^{13}\text{C}$ -Spektren auch von relativ kleinen Substanzmengen aufzunehmen, ohne daß dabei an die Langzeitstabilität des Spektrometers extreme Anforderungen gestellt werden müssen.

### Ergebnisse

Wie Abbild. 1 stellvertretend zeigt, erhielt man für die Substanzen mit natürlicher Isotopenverteilung — und nur solche wurden in dieser Arbeit untersucht — auch bei Meßlösungen mit relativ geringer Konzentration  $^{13}\text{C}$ -Spektren mit ausgezeichnetem Signal-Rausch-Verhältnis. Der durch die Protonen-Entkopplung erzeugte *Overhauser-Effekt*<sup>12)</sup> wirkt sich dabei günstig aus, obwohl er die relativen Signal-Intensitäten



Abbild. 1.  $^{13}\text{C}$ -Fourier-Transform-Spektren von Cycloheptatrien-(1.3.5) (2) (a, 14 Vol-% in  $\text{CCl}_4$ ) und Tricyclo[4.3.1.0<sup>1.6</sup>]decadien-(2.4) (3) (b, 9 Vol-% in  $\text{CCl}_4$ ) unter Protonen-Entkopplung; Meßfrequenz 15.08 MHz, Tetramethylsilan als innerer Standard

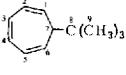
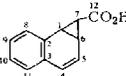
verfälscht. Diese sind ohnehin wegen der teilweise stark unterschiedlichen Relaxationszeiten verschieden gebundener C-Atome von geringem analytischem Wert. Die Signal-Zuordnung ist daher bei der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Spektroskopie oft schwierig. In allen Fällen, die hier untersucht wurden, gelang es wegen der großen relativen chemischen Verschiebung zwischen den Resonanzsignalen  $\text{sp}^2$ -hybridisierter und gesättigter Kohlenstoffatome zu differenzieren. Innerhalb der einzelnen Bereiche war eine Zuordnung jedoch nicht immer möglich. Mit Hilfe partieller Doppelresonanz-Experimente konnte in einer Reihe von Fällen eine Entscheidung getroffen werden, da die beobachteten Multiplizitäten Rückschlüsse auf die Anzahl der Protonen, die das betreffende C-Atom trägt, zulassen. Daneben benutzten wir die kürzlich beschriebene Methode des „off resonance“-Rauschentkoppeln<sup>13)</sup> zur Lokalisierung der Resonanzen tertiärer C-Atome.

<sup>12)</sup> R. F. Kuhlmann und D. M. Grant, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7355 (1968).

<sup>13)</sup> E. Wenkert, A. O. Clouse, D. W. Cochran und D. Dodrell, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6879 (1969).

Die von uns untersuchten Verbindungen und die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tab. 1. Im folgenden diskutieren wir die getroffene Zuordnung der Resonanzsignale.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der untersuchten Cycloheptatriene und Norcaradiene in ppm, bezogen auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des Tetramethylsilans als innerem Standard; Meßfrequenz 15.08 MHz. Die experimentell gesicherten Zuordnungen sind fett gedruckt. In Klammern relative Signalhöhe (in mm)

	2	C-1, C-6 123.3 (123)	C-2, C-5 129.8 (103)	C-3, C-4 134.1 (29)	C-7 28.8 (45)							
	6	C-1, C-6 133.7 (81)	C-2, C-5 125.1 (132)	C-3, C-4 131.9 (61)	C-7 41.1 (57)	C-8, C-9 25.2 (105)						
	7	C-1, C-6 128.9 (119)	C-2, C-5 130.8 (49)	C-8, C-11 133.4 (109)	C-9, C-10 133.9 (109)	C-3, C-4 140.5 (32)	C-7 27.2 (50)					
	8	C-1, C-6 126.0 (182)	C-2, C-5 127.6 (171)	C-3, C-4 133.9 (92)	C-7 50.6 (40)	C-8 31.8 (24)	C-9 28.0 (270)					
	3	C-1, C-6 38.6 (15)	C-2, C-5 132.1 (72)	C-3, C-4 122.1 (95)	C-7, C-9 33.1 (44)	C-8 16.1 (15)	C-10 20.2 (22)					
X = Cl	9	50.6 (30)	126.0 (93)	127.3 (50)	36.6 (65)	26.0 (29)	—					
X = Br	10	48.4 (20)	126.9 (177)	127.4 (122)	38.8 (120)	26.4 (33)	50.4 (41)					
	11	C-1, C-6, C-7 23.5 (27)	C-2, C-5 29.3 (40)	C-3, C-4 32.3 (47)	C-2, C-3 134.2 (17)	C-7 135.9 (15)	C-4, C-5, C-8, C-9, C-10, C-11 128.9 (33)	129.6 (38)	130.3 (52)	131.1 (57)	132.1 (50)	132.1 (50)
		C-12 186.4 (12)			[5.3]	[7.1]	[0.0]	[0.7]	[1.3]	[2.2, 2.4]	[3.2]	*)

\*) In eckiger Klammer die relative Lage der Resonanzsignale, bezogen auf das Signal bei 128.9 ppm, wie sie anhand des gespreizten Spektrums (Abbild. 4) ermittelt wurde.

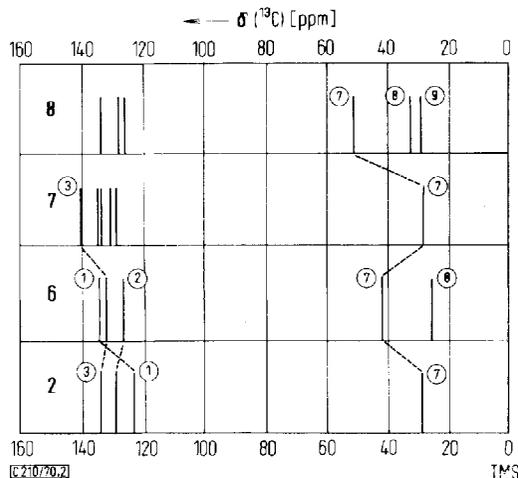
### A) Cycloheptatriene

In Abbild. 2 sind die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale der untersuchten Systeme **2**, **6**, **7** und **8** schematisch gegenübergestellt. Bei **2** findet man, in Übereinstimmung mit früheren Messungen<sup>14)</sup>, die Absorptionen der drei Paare olefinischer Kohlenstoffatome bei 123.3, 129.8 und 134.1 ppm, die von C-7 bei 28.8 ppm (Abbild. 1a). Eine Zuordnung im olefinischen Bereich kann mit Hilfe der für das Dimethylderivat **6** erhaltenen Ergebnisse versucht werden. In einem Experiment mit „off resonance“-Rausch-entkopplung, bei dem nur die Signale solcher C-Atome beobachtet werden, die nicht direkt an Protonen gebunden sind<sup>13)</sup>, wurde hier das Signal bei 133.7 ppm registriert, das demnach den Kohlenstoffatomen C-1 und C-6 zukommt. Da nach den empirischen Regeln von Savitsky und Namikawa<sup>15)</sup>, die in Tab. 2 nochmals zusammengestellt

<sup>14)</sup> H. Spiessicke und W. G. Schneider, Tetrahedron Letters [London] 1961, 468.

<sup>15)</sup> G. B. Savitsky und K. Namikawa, J. physic. Chem. 68, 1956 (1964).

sind, der Ersatz eines Wasserstoffs durch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe zu einer Entschirmung von  $7.1 \pm 2$  ppm führt, darf die Resonanz von C-1 und C-6 in **2** bei 123.3 ppm angenommen werden. Andererseits sollten, ebenfalls nach Tab. 2, C-2 und C-5 in **6** gegenüber den entsprechenden Kernen in **2** um ca. 5.5 ppm abgeschirmt sein. Nimmt man auch für C-3 und C-4 einen, wenn auch geringeren Effekt in dieser Richtung an, so folgt für **2** und die zusätzlichen Signale in **6** die in Abbild. 2 gegebene Zuordnung.



Abbild. 2. Schematische Darstellung der  $^{13}\text{C}$ -Spektren der Cycloheptatriene **2**, **6**, **7** und **8**. Die relativen Signalintensitäten sind nicht wiedergegeben

Tab. 2. Substituenten-Konstanten  $S$  ( $\delta$ ) für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz in Kohlenwasserstoffen nach *Savitsky* und *Namikawa*<sup>15)</sup>. Bezugssubstanz Benzol, positives Vorzeichen bedeutet Abschirmung, im Gegensatz zu der von uns verwendeten  $\delta$ -Skala

Substituent	$S$ ( $\delta$ ) [ppm]
—H	31.8
— $\text{CH}_3$	24.7
— $\text{CH}_2$ —	16.2
— $\text{CH}$ <	9.3
— $\text{C}$ <	3.5
— $\text{CH}=\text{$	16.9
— $\text{C}$ <	15.8
= $\text{CH}_2$	—57.1
= $\text{CH}$ —	—49.9
= $\text{C}$ <	—44.4

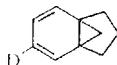
Die für C-7 bei 1,6-Substitution beobachtete Entschirmung von 12.3 ppm ist bedeutend größer als der nach Tab. 2 zu erwartende Wert von nur 2.2 ppm. Beim 3,4-Benzo-cycloheptatrien (**7**) wird die Resonanz von C-7 wieder bei höherem Feld und gegenüber dem entsprechenden Wert in **2** nur geringfügig verschoben registriert. Von den  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atomen konnte durch ein partielles Entkopplungs-Experiment lediglich die Resonanz von C-3 und C-4 bei 140.5 ppm, also bei tiefstem

Feld, identifiziert werden. Der bekannte Befund<sup>16)</sup>, daß die Resonanzen olefinisch und aromatisch gebundener Kohlenstoffatome in den gleichen Absorptionsbereich fallen, wird hier, ebenso wie bei dem unten zu diskutierenden Benzonorcaradien, erneut bestätigt.

Im 7-tert.-Butyl-cycloheptatrien (**8**) schließlich wird infolge der Alkylsubstitution C-7 stark entschirmt (21.8 ppm im Vergleich zu **2**). Die Zuordnung der Kohlenstoffresonanzen in der tert.-Butylgruppe ist hier aufgrund der stark differierenden Signalintensitäten eindeutig, während eine gesicherte Festlegung der Signale im olefinischen Bereich nicht möglich ist.

## B) Norcaradiene

Die hier erhaltenen Spektren sind schematisch in Abbild. 3 dargestellt. Beim Tricyclo[4.3.1.0<sup>1.6</sup>]decadien-(2.4) (**3**), das nach bisherigen spektroskopischen Messungen als Norcaradien anzusprechen ist<sup>3,6)</sup>, gelang eine eindeutige Zuordnung aller Resonanzsignale mit Hilfe der in 4-Stellung monodeutierten Verbindung **12**. Wie Abbild. 1b zeigt, beobachtet man die Resonanzsignale der beiden olefinischen Kohlenstoffpaare bei 122.1 und 132.1 ppm. Die im Spektrum des deuterierten Derivats **12** zunächst erwartete Triplettaufspaltung für C-4 konnte nicht beobachtet werden.



**12**

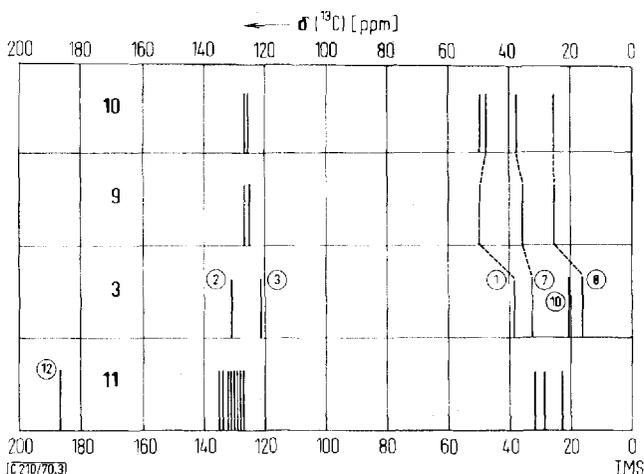
Lediglich die relative Intensität der Linie bei 122.1 ppm hatte abgenommen. Offenbar war die Signalintensität infolge des fortfallenden *Overhauser*-Effektes und einer möglichen Linienverbreiterung durch Quadrupol-Relaxation zu gering. Es wurde deshalb ein partielles Entkopplungs-Experiment durchgeführt. Wir verwendeten dabei ein H<sub>2</sub>-Feld mittlerer Amplitude ohne Modulation knapp unterhalb des Protonenfrequenz-Bereiches. Man erhält dann für die olefinischen Kohlenstoffresonanzen zwei Dubletts unterschiedlicher Intensität, von denen das schwächere bei höherem Feld der Resonanz von C-3 zugeordnet werden muß. Im Bereich der gesättigten C-Atome findet man im entkoppelten Spektrum ein Singulett bei 38.6 ppm, ein Triplett bei 33.1 ppm, ein weiteres Triplett geringerer Intensität sowie ein unstrukturiertes Multiplett bei 20.2 bzw. 16.1 ppm. Das Standardsignal der <sup>13</sup>C-Resonanz im Tetramethylsilan zeigt das erwartete Quartett. Die aufgrund dieser Multiplizitäten abgeleitete Zuordnung der Resonanzsignale ist in Abbild. 3 bzw. Tab. 1 angegeben.

Die gefundene relative chemische Verschiebung zwischen den Resonanzen der olefinischen Kohlenstoffatome in **3** von 10.0 ppm ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 13.4 ppm, der sich aus den empirischen Substituentenkonstanten der Tab. 2 errechnen läßt. Auch die relative Lage der Resonanzen von C-7 bzw. C-9 und C-8 wird richtig vorausgesagt, jedoch ergeben sich für die C-Atome des Dreirings charakteristische Abweichungen. Bezieht man willkürlich auf die Resonanz von C-8, so sollten die Absorptionen der Kohlenstoffatome C-7 (bzw. C-9), C-10 und C-1

<sup>16)</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 2, S. 1001, Pergamon Press, Oxford 1966.

(bzw. C-6) bei 28,8, 41,5 und 59,8 ppm beobachtet werden. Die experimentellen Daten lauten 33,1, 20,2 und 38,6 ppm. Die Resonanzen der C-Atome C-1, C-6 und C-10 liegen somit um ca. 20 ppm bei höherem Feld als erwartet. Nach den Ergebnissen für Cycloalkane<sup>17)</sup> muß dieser Betrag als Beitrag des Cyclopropanringes in **3** zur chemischen Verschiebung gewertet werden.

Bei den halogenierten Derivaten **9** und **10** rücken die Resonanzen der olefinischen C-Atome zunehmend zusammen. Eine Zuordnung war nicht möglich. Trotzdem kann festgestellt werden, daß die Einführung der Halogene für C-3 und C-4 eine Entschirmung, für C-2 und C-5 dagegen eine erhöhte Abschirmung zur Folge haben. Bei höherem Feld erscheint die Zuordnung der Signale von C-7, C-9, C-8, C-1 und C-6 aufgrund der relativen Signalintensität hinreichend gesichert. Hier wird C-8 durch die Substitution am Dreiring stark (um ca. 10 ppm) entschirmt. Um etwa den gleichen Betrag rücken die Resonanzen der tertiären C-Atome C-1 und C-6 nach tiefem Feld, während die paramagnetische Verschiebung für C-7 und C-9 geringer ist. Die Resonanz von C-10 ließ sich im Falle der Dichlorverbindung **9**, wahrscheinlich infolge der langen Relaxationszeit, nicht lokalisieren. Für **10** ist sie im Vergleich zu **3** um 30,2 ppm nach tiefem Feld verschoben.

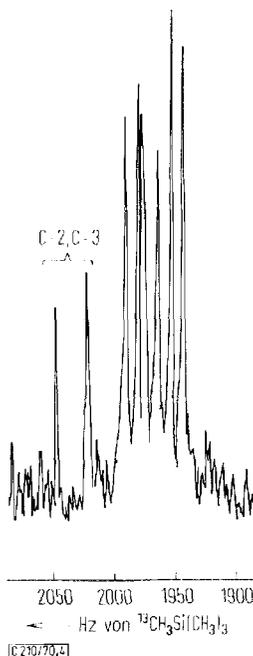


Abbild. 3. Schematische Darstellung der  $^{13}\text{C}$ -Spektren der Norcaradiene **3**, **9**, **10** und **11**. Die relativen Signalintensitäten sind nicht wiedergegeben

Bei der 2.3-Benzo-norcaradien-carbonsäure-(7) (**11**), bei der nach den Ergebnissen des Protonenresonanzspektrums die Carboxylgruppe die *exo*-Stellung einnimmt, konnten alle acht Signale der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atome aufgelöst werden (Abbild. 4). Eine Zuordnung gelang mit Hilfe einer „off resonance“-Rauschentkopplung lediglich für die tertiären C-Atome C-2 und C-3, sowie für den Kohlenstoff der Carboxylfunktion, dessen Resonanz sich durch ihre charakteristische Lage bei sehr tiefem Feld<sup>18)</sup> zu erkennen gibt.

<sup>17)</sup> J. J. Burke und P. C. Lauterbur, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1870 (1964).

<sup>18)</sup> l. c. 16), S. 1009.



Abbild. 4.  $^{13}\text{C}$ -Fourier-Transform-Spektrum der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome in **11** unter Protonen-Entkopplung; Meßfrequenz 15.08 MHz

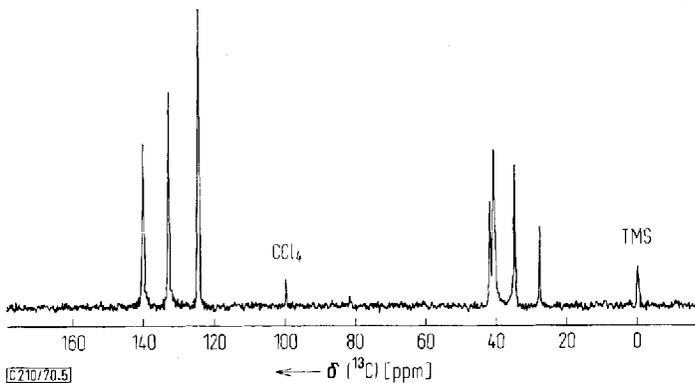
## Diskussion

Wie bereits Abbild. 1 zeigt, ist die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Spektroskopie in idealer Weise dazu geeignet, zwischen Norcaradien- und Cycloheptatrien-Strukturen zu unterscheiden. Die relative chemische Verschiebung zwischen den Kohlenstoffresonanzen für C-1 bzw. C-6 in beiden Systemen ist mit ca. 80–100 ppm hinreichend groß, so daß eine Überschneidung der Absorptionsbereiche nicht zu erwarten ist. In der Protonenresonanz-Spektroskopie beträgt dagegen die äquivalente Verschiebungsdifferenz zwischen den Protonenresonanzen von H-1 und H-6 in **1** und **2** nur ca. 2 ppm<sup>1)</sup>. Darüber hinaus ist die  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie von der Substitution in 1.6-Stellung unabhängig und die gewünschte Information kann im Einzelfall ohne detaillierte Analyse des Spektrums direkt erhalten werden, womit oft ein nicht unerheblicher Zeitgewinn verbunden ist.

So dienten etwa im Falle des Bicyclo[5.4.1]dodecatriens-(1.3.5) (**13**) die Analyse des AA'BB'-Systems der olefinischen Protonen, die geminale H,H-Kopplung und die  $^{13}\text{CH}$ -Kopplung der Methylengruppe an C-7 zur Sicherung der Cycloheptatrienstruktur<sup>19)</sup>. Das  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Spektrum von **13** (Abbild. 5) bestätigt die Ergebnisse der Protonenresonanz, liefert die gleiche Information jedoch direkter und schneller (Tab. 3).

<sup>19)</sup> E. Vogel, W. Wiedemann, H.-D. Roth, J. Eimer und H. Günther, unveröffentlicht; E. Vogel, Rev. Pure and Appl. Chem. **20**, 237 (1969); Ref. 23).

Bisher konnte noch nicht untersucht werden, inwieweit die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Spektroskopie auch zum Studium fluktuierender Systeme vom Typ  $1 \rightleftharpoons 2$  eingesetzt werden kann. Die Entkopplung der Protonen ist hier insofern von Vorteil, als die theoretische Auswertung der temperaturabhängigen Spektren dadurch vereinfacht wird. Allerdings sind Komplikationen wegen der teilweise stark vom theoretischen Verhältnis abweichenden relativen Intensitäten der einzelnen Kohlenstoffresonanzen und einer etwaigen Temperaturabhängigkeit der Signalintensitäten zu erwarten. Ferner muß speziell für die Fourier-Transform-Technik noch geklärt werden, inwieweit möglicherweise die Änderungen der Linienform von anderen, nicht den chemischen Austausch betreffenden Faktoren, beeinflusst werden. Generell bieten die größeren relativen chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Atome die Möglichkeit, schnelle, reversible Reaktionen in einem günstigeren, d.h. höheren Temperaturbereich zu untersuchen, als das mit der Protonenresonanz möglich ist.



Abbild. 5.  $^{13}\text{C}$ -Fourier-Transform-Spektrum der Verbindung **13** (10 Vol-% in  $\text{CCl}_4$ , Tetramethylsilan als innerer Standard) unter Protonen-Entkopplung; Meßfrequenz 15.08 MHz

In Verbindung mit den in Tab. 1 aufgeführten Systemen haben wir in dieser Arbeit noch die  $^{13}\text{C}$ -Spektren des Cycloheptadiens-(1,3) (**14**) und des Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]-undecadiens-(3,8) (**15**) zum Vergleich gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Verbindungen **13**–**15** in ppm, bezogen auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des Tetramethylsilans als innerem Standard. Experimentell gesicherte Zuordnungen sind fett gedruckt. In Klammern relative Signalhöhe (in mm)

Verbindung	C-1–C-6			C-7–C-12			
	<b>13</b>	123.3 (123)	131.6 (85)	139.0 (65)	27.5 (32)	34.8 (50)	40.6 (63)
<b>14</b>	C-1–C-4		C-6	C-5, C-7			
	128.6 (62)	136.4 (105)	26.5 (37)	32.8 (122)			
<b>15</b>	C-3, C-4, C-8, C-9			C-1, C-6	C-11	C-2, C-5, C-7, C-10	
	127.4 (198)			20.7 (31)	13.1 (10)	32.8 (88)	

**14** zeigt gegenüber dem Trien **2** kein ungewöhnliches Verhalten. Die Daten für **15** interessieren im Zusammenhang mit der Frage, ob der Cyclopropanring im Norcaradiensystem eine Sonderstellung einnimmt. Wählt man die Resonanz von C-2 in **15** als Bezugspunkt, so sollten nach Tab. 2 die Resonanzen der Dreiring-C-Atome bei 46.2 (C-11) und 64.7 (C-1, C-6) ppm gefunden werden. Die experimentellen Daten (vgl. Tab. 3) ergeben danach für diese Positionen zusätzliche Abschirmungsbeiträge von 33.1 bzw. 44.0 ppm, die im wesentlichen wieder dem Dreiring-Effekt<sup>17)</sup> zugeschrieben werden können. Der Vergleich mit der oben für **3** angestellten Betrachtung zeigt dann, daß dieser Dreiring-Effekt im Norcaradien um ca. 30–50% vermindert ist. Auch die direkte Gegenüberstellung der Kohlenstoffresonanzen im Dreiring von **3** und **15**, die nach Tab. 2 praktisch übereinstimmen sollten, liefert für die C-Atome in **3** eine Entschirmung von 18 (C-1, C-6) bzw. 7 ppm (C-10).

Zu einem ähnlichen Ergebnis führt folgende Überlegung: Die Basis-C-Atome C-1 und C-6 des Dreirings in **11** unterscheiden sich bezüglich ihrer Substitution von den entsprechenden Atomen C-1 und C-6 in **15**. Ihre relative chemische Verschiebung läßt sich nach Tab. 2 (bezogen auf Benzol) wie folgt abschätzen:

$$\mathbf{15}: 3 \text{ mal } -\text{CH}_2-, 1 \text{ mal } -\text{C}\langle = 52.1 \text{ ppm}$$

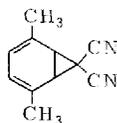
$$\mathbf{11}: 1 \text{ mal } -\text{CH} = (\text{bzw. } -\text{C}\rangle), 2 \text{ mal } -\text{CH}\langle, 1 \text{ mal } -\text{H} = 67.3 (\text{bzw. } 66.2) \text{ ppm.}$$

Somit wäre für C-1 und C-6 in **11** eine Abschirmung von ca. 15 ppm zu erwarten. Beobachtet wird dagegen eine Entschirmung von ca. 10, mindestens aber ca. 3 ppm<sup>\*)</sup>, so daß insgesamt auch in **11** der Dreiring-Effekt nur ca. 15–20 ppm beträgt.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß die Abschirmung der Dreiring-C-Atome im Norcaradiensystem im Vergleich zum Cyclopropan oder zu aliphatisch substituierten Cyclopropanen wie **15** vermindert ist. Der Effekt ist jedoch zu gering, um daraus — etwa im Falle von **3** — abzuleiten, daß das Norcaradien homoaromatisch gemäß **16** zu formulieren wäre.



16



17

Träfe dies zu, so müßten die Resonanzen der C-Atome C-1 und C-6 deutlicher in den Bereich aromatischer <sup>13</sup>C-Resonanzen rücken und der durch unsere Messungen sowohl für die <sup>13</sup>C- als auch für die <sup>1</sup>H-Resonanz<sup>3)</sup> nachgewiesene Dreiring-Effekt sollte ganz entfallen. Auch die beim 2,5-Dimethyl-7,7-dicyan-norcaradien (**17**) gefundene C-1—C-6-Bindungslänge von 1.50 Å<sup>20)</sup> ist mit einer normalen Dreiringbindung vereinbar. Andererseits besteht zweifellos bei geeignet überbrückten Verbindungen die Tendenz, die C-1—C-6-Bindung aufzuweiten oder zugunsten der Trienstruktur ganz aufzugeben. Dies wird z.B. durch die Isolierung eines Chromtricarbonyl-Komplexes von **3** bestätigt, der nach <sup>1</sup>H-NMR-Messungen einen homoaromatischen

<sup>\*)</sup> Diese Unsicherheit folgt aus der Tatsache, daß die <sup>13</sup>C-Resonanzen in **11** nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

<sup>20)</sup> C. J. Fritchie, jr., Acta crystallogr. [Copenhagen] **20**, 27 (1966).

Liganden besitzt<sup>21)</sup>. Auch liegt nach Ergebnissen von *Vogel* und *Scholl*<sup>22)</sup> das 10.10-Difluor-Derivat von **3** als Trien oder als fluktuierendes System vor. Wie unsere Messungen zeigen, dürfte die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Spektroskopie bei solchen und ähnlichen Systemen als empfindliche Sonde für die Bindungsverhältnisse ein fruchtbares Anwendungsfeld finden.

Die Messungen wurden im Institut für Physikalische Chemie der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule Aachen durchgeführt. Herrn Doz. Dr. *R. Kosfeld* und Herrn Prof. Dr. *U. F. Franck* danken wir für die großzügig gewährte Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

Die verwendeten Substanzen standen aus früheren Untersuchungen<sup>3, 4, 23)</sup> zur Verfügung.

Für die Aufnahme der Spektren diente ein Spektrometer HX-60 der Firma Bruker-Physik, ausgestattet mit einer Fourier-Transformations Einheit B-SC-FFT und einem Breitband-Protonen-Entkoppler. Die Meßfrequenz betrug 15.088 MHz; als Locksignal diente die  $^{19}\text{F}$ -Resonanz von internem Hexafluorbenzol. Die Aufnahmezeit für ein einzelnes Interferogramm betrug 0.4 sec. In der Regel wurden 512 oder 1024, in einzelnen Fällen bis zu 13000 Durchgänge gespeichert. Die Linienpositionen wurden im transformierten Spektrum digital bestimmt. Der Meßfehler betrug, bedingt durch die Meßzeit, 2.5 Hz oder 0.2 ppm.

Wir verwendeten in dieser Arbeit eine auf internes Tetramethylsilan bezogene  $\delta$ -Skala, auf der die Kohlenstoffresonanzen von  $\text{CS}_2$  und Benzol bei ca. 194 bzw. 129 ppm registriert werden. Auf die Umrechnung der in Tab. 2 aufgeführten Substituenten-Konstanten wurde verzichtet, da sie lediglich zur Ermittlung relativer Verschiebungsdifferenzen dienen.

Die Substanzen wurden mit Ausnahme von **11** in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Für **11** diente Chloroform als Solvens. Die Meßlösungen versetzte man mit ca. 5--10% Hexafluorbenzol und der gleichen Menge Tetramethylsilan. Die Proben wurden nicht entgast und in 10-mm-Meßzellen gemessen. In einzelnen verwendete man folgende Konzentrationen (in Vol-%: Substanz;  $\text{C}_6\text{F}_6$ ; TMS;  $\text{CCl}_4$ ): **2** (14; 10; 2; 74), **3** (9; 9; 6; 76), **6** (20; 9; 11; 76), **7** (9; 9; 8; 74), **8** (16; 6; 5; 73), **13** (10; 7; 4; 79), **14** (20; 5; 10; 65), **15** (4; 9; 6; 91). Die Lösung von **11** war 0.3 m, diejenigen von **9** und **10** 0.8 m.

<sup>21)</sup> *W.-E. Bleck, W. Grimme, H. Günther* und *E. Vogel*, *Angew. Chem.* **82**, 292 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 303 (1970).

<sup>22)</sup> *E. Vogel* und *H. J. Scholl*, Privatmitteil., *H. J. Scholl*, Dissertat., Univ. Köln 1969.

<sup>23)</sup> *H.-H. Hinrichs*, Dissertat., Univ. Köln 1966.