

Anwendungen der ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie, XVII¹⁾

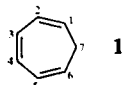
Notiz über das ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,3,5-Cycloheptatrien

Rainer Wehner und Harald Günther*

Institut für Organische Chemie der Universität Köln,
D-5000 Köln, Zulpicher Straße 47

Eingegangen am 14. Mai 1974

Für die ^{13}C -NMR-Untersuchungen zur Norcaradien-1,3,5-Cycloheptatrien-Valenztautomerie²⁻⁴⁾ ist die korrekte Zuordnung der olefinischen ^{13}C -Resonanzen im 1,3,5-Cycloheptatrien (**1**) von Bedeutung. Da die bisherigen Daten^{2,5,6)} lediglich mit Hilfe von Substituenten-Konstanten abgeleitet wurden, haben wir jetzt unabhängig eine experimentell gesicherte Zuordnung durchgeführt. Die verwendeten Methoden sind für ähnlich gelagerte Fälle von Interesse, und wir teilen die Ergebnisse, die unsere früheren Befunde^{2,6)} [$\delta(1,6) = 120.4$, $\delta(2,5) = 126.8$, $\delta(3,4) = 131.0$, $\delta(7) = 28.1$]⁷⁾ bestätigen, hier mit.



A) „Off-resonance“ entkoppelte Spektren. Wegen der gleichen Multiplizität aller $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Resonanzen mußte die Restkopplung J_{R} in partiell CW-entkoppelten Spektren mit verschiedenem Frequenzabstand $\Delta\nu$ ausgewertet werden. Die einfache Beziehung⁸⁾

$$\Delta\nu = \mp H_2 J_{\text{R}} / J_{\text{O}} \quad (1)$$

lieferte widersprüchliche Ergebnisse für die durch graphische Extrapolation auf $J_{\text{R}} = 0$ in einem $\Delta\nu/J_{\text{R}}$ -Diagramm gewonnenen und die im ^1H -NMR-Spektrum gemessenen⁹⁾ $\delta(^1\text{H})$ -Werte. Dagegen erhielt man nach dem gleichen Verfahren für die obige Reihenfolge der ^{13}C -Daten von **1** mit der von Pachler¹⁰⁾ gegebenen Relation

$$\Delta\nu = \mp H_2 J_{\text{R}} / (J_{\text{O}}^2 - J_{\text{R}}^2)^{1/2} \quad (2)$$

gute Übereinstimmung ($\delta(^1\text{H})$ -Werte in ppm)¹¹⁾:

- 1) XVI. Mittel.: R. Wehner und H. Günther, Chem. Ber. 107, 3149 (1974), vorstehend.
- 2) H. Günther und T. Keller, Chem. Ber. 103, 3231 (1970).
- 3) H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer und T. Keller, Angew. Chem. 83, 585 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 563 (1971).
- 4) H. Günther, W. Peters und R. Wehner, Chem. Ber. 106, 3683 (1973).
- 5) H. Spiesecke und W. G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468.
- 6) H. Günther und G. Jikeli, Chem. Ber. 106, 1863 (1973).
- 7) $\delta(^{13}\text{C})\text{TMS}$ -Werte.
- 8) R. R. Ernst, J. Chem. Phys. 45, 3845 (1966).
- 9) H. Günther und R. Wenzl, Z. Naturforsch. 22B, 389 (1967).
- 10) K. G. R. Pachler, J. Magn. Resonance 7, 442 (1972).
- 11) Die Angabe der $\delta(^1\text{H})$ -Werte wird möglich, wenn gleichzeitig J_{R} für das TMS- ^{13}C -Signal gemessen wird.

| | $\delta(1,6)$ | $\delta(2,5)$ | $\delta(3,4)$ | $\delta(7,7')$ |
|------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| ber. | 5.35 | 6.10 | 6.42 | 2.15 |
| exp. | 5.26 | 6.09 | 6.50 | 2.20 |

B) Im Spektrum einer 1:1-Mischung von **1** und [7-D]-**1** konnten Isotopenverschiebungen $\Delta\sigma$ von 0.32 ppm für C-7 und 0.08 ppm für C-1,6 bestimmt werden. Aus der unterschiedlichen Signalform ließ sich ferner die Relation $\Delta\sigma_{120.4} > \Delta\sigma_{126.8} > \Delta\sigma_{131.0}$ ableiten. Da der Isotopeneffekt mit der Zahl der Bindungen abklingt^{6,12)}, ermöglicht seine Ermittlung die Zuordnung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in der eingangs gegebenen Reihenfolge. Diese neue Zuordnungsmethode ist kürzlich auch von anderer Seite erfolgreich benutzt worden^{13,14)}. Für $^1J(\text{C-7}, \text{D})$ fanden wir 20.25 Hz und damit $^1J(\text{C-7}, \text{H}) = 131.8 \text{ Hz}^{15)}$, in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von $^1\text{H-NMR}$ -Messungen ($131 \pm 1 \text{ Hz}^{16)}$.

C) [7-D]-**1** wurde thermisch in [3-D]-**1** umgelagert¹⁷⁾, dessen Spektrum aufgrund der $^{13}\text{C}, \text{D}$ -Kopplung über eine Bindung die eindeutige Zuordnung der C-3,4-Resonanz erlaubt. Man fand $^1J(\text{C-3}, \text{D}) = 23.8 \text{ Hz}$ [$^1J(\text{C-3}, \text{H}) = 154.9 \text{ Hz}^{15)}$] und Isotopenverschiebungen von $\Delta\sigma(\text{C-3}) = 0.30 \text{ ppm}$ und $\Delta\sigma(\text{C-4}) = 0.10 \text{ ppm}$.

Aus dem unentkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1** erhielten wir ferner $^1J(\text{C-1}, \text{H}) = 155$ und $^1J(\text{C-2}, \text{H}) = 165 \text{ Hz}$, so daß damit alle unmittelbaren $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in **1** zugeordnet sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine großzügige Sachspende.

Experimenteller Teil

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Bruker-HX-90-Spektrometer im PFT-Verfahren erhalten. Zur Messung dienten ca. 50 vol.-proz. Lösungen von **1** und [7-D]-**1** in CDCl_3 sowie eine 3.3 M Lösung von [7-D]-**1**/[3-D]-**1** (8:2) in CDCl_3 . [7-D]-**1** und [3-D]-**1** erhielt man aus dem Tropyliumsalz bzw. durch thermische Umlagerung von [7-D]-**1** nach bekannten Verfahren¹⁷⁾.

¹²⁾ E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter und L. Pohl, Tetrahedron **29**, 2485 (1973).

¹³⁾ R. H. Martin, J. Moriau und N. Defay, Tetrahedron **30**, 179 (1974).

¹⁴⁾ ^{14a)} E. Breitmaier, Chimia **28**, 120 (1974); ^{14b)} P. A. J. Gorin, Can. J. Chem. **52**, 458 (1974).

¹⁵⁾ Umrechnung nach $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 6.51 J(^{13}\text{C}, \text{D})$.

¹⁶⁾ H. Günther, Z. Naturforsch. **20B**, 948 (1965).

¹⁷⁾ A. P. ter Borg, H. Kloosterziel und N. van Meurs, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 717 (1963).