

Bicyclofulvene, II¹⁾**¹³C-NMR-Spektroskopische Untersuchung der Polarität 1,1-disubstituierter Olefine**

Reinhard W. Hoffmann* und Hans Kurz

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

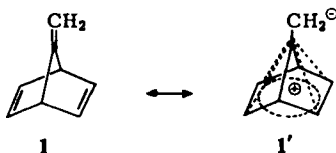
Eingegangen am 1. Juli 1974

Die ¹³C-NMR-Signallagen der olefinischen Kohlenstoffatome 1,1-disubstituierter Olefine lassen sich zuverlässig nach *Roberts* berechnen. Die bei 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-polyenen und bei 7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-polyenen beobachteten Abweichungen werden im Hinblick auf bishomoaromatische bzw. bicycloaromatische Wechselwirkungen von π -Systemen diskutiert.

Bicyclofulvens, II¹⁾**¹³C-N. M. R. Spectroscopic Investigation of the Polarity of 1,1-Disubstituted Olefines**

The ¹³C-n.m.r. shifts of the olefinic carbons in 1,1-disubstituted olefines can be calculated reliably by the parameters given by *Roberts*. Differences observed with 9-methylenebicyclo[4.2.1]nona-polyenes and 7-methylenebicyclo[2.2.1]hepta-polyenes are discussed in relation to bicycloaromatic and bishomoaromatic interactions of π -systems.

In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ beschreiben wir die Darstellung von **1** und anderen Methylenbicycloalkapolyenen, in denen die semicyclische Doppelbindung infolge der Wechselwirkung dreier formal isolierter π -Teilsysteme im Sinne eines Bicyclofulvens polarisiert sein könnte.



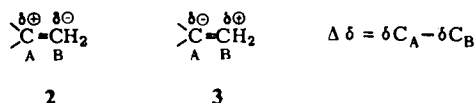
Hinweise für eine derartige Polarisierung ergaben sich bei **1** bereits aus dem Dipolmoment und den ¹H-NMR-Spektren. Da aber die ¹³C-NMR-Verschiebung eines sp²-hybridisierten C-Atoms viel stärker auf die Änderung der Ladungsdichte anspricht (≈ 160 ppm/Ladung)²⁾ als die chemische Verschiebung der daran gebundenen H-

¹⁾ I. Mitteil.: R. W. Hoffmann, H. Kurz, M. T. Reetz und R. Schüttler, Chem. Ber. 108, 109 (1975), vorstehend.

²⁾ R. V. Haddon, V. R. Haddon und L. M. Jackman, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 103, und zwar 190 (1971); vgl. auch H. Günther und G. Jikeli, Chem. Ber. 106, 1863 (1973); U. Ewers, H. Günther und L. Jaenicke, ebenda 107, 876 (1974).

Atome (≈ 10 ppm/Ladung), untersuchten wir die ^{13}C -NMR-Spektren dieser und analoger Verbindungen. Allerdings waren frühere Versuche, die chemische Verschiebung eines sp^2 -hybridisierten C-Atoms mit der π -Elektronendichte zu korrelieren³⁾ nicht immer erfolgreich⁴⁾, denn die π -Elektronendichte ist nur einer von mehreren Faktoren, die die chemische Verschiebung eines C-Atoms bestimmen⁵⁾.

Die π -Elektronen eines 1,1-disubstituierten Olefins sind von vornherein im Sinne von **2** polarisiert. Dies drückt sich in den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von C_A und C_B aus.



Die Differenz dieser chemischen Verschiebungen, $\Delta\delta$, dürfte deswegen, solange andere Faktoren konstant bleiben, ein Maß für die Polarität der Doppelbindung sein. Es steht zu erwarten, daß eine verstärkte Polarisierung im Sinne von **2** den Wert von $\Delta\delta$ erhöht, während eine Tendenz zur umgekehrten Polarisierung (vgl. **3**) den normalen $\Delta\delta$ -Wert verringert. Insofern verlangt jede weitere Diskussion Kenntnis der für 1,1-disubstituierte Olefine normalen $\Delta\delta$ -Werte.

Normalwerte der chemischen Verschiebung

*Roberts*⁶⁾ entwickelte anhand der Spektren von sieben 1,1-disubstituierten Olefinen einen speziellen Parametersatz (dort Tabelle 3, 1B) zur Berechnung der chemischen Verschiebung der sp^2 -C-Atome dieser Stoffklasse. Etwas einfacher ist der allgemeine Parametersatz von *Savitsky* zur Berechnung der chemischen Verschiebung von Kohlenwasserstoffen⁷⁾. Mit Hilfe beider Parametersätze wurden die in Tab. 1 aufgeführten $\Delta\delta$ -Werte für die Spektren 1,1-disubstituierter Olefine berechnet, die mit Ausnahme von Nr. 10 nicht als Basis für diese Parametersätze dienen.

Man erkennt, daß bei den Nummern 1–9 von Tab. 1 die nach *Roberts*⁶⁾ berechneten $\Delta\delta$ -Werte innerhalb von ± 2.6 ppm (95% Wahrscheinlichkeit) der gemessenen Werte liegen ($r = 0.998$), während die Abweichung bei einer Berechnung nach *Sa-*

³⁾ B. M. Lynch, Chem. Commun. **1968**, 1337; F. Weigert und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3543 (1968); Gurudata und J. B. Stothers, Can. J. Chem. **47**, 3601 (1969); M. F. Semmelhack, J. S. Foos und S. Katz, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7325 (1973); W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier und T. Sayrac, ebenda **96**, 279 (1974); D. Seyferth, G. H. Williams und D. D. Traficante, ebenda **96**, 604 (1974).

⁴⁾ A. J. Jones, T. D. Alger, D. M. Grant und W. M. Litchan, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2386 (1970).

⁵⁾ G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 22, Interscience, New York 1972; vgl. M. T. Tribble und J. G. Traynham, Advan. in Linear Free Energy Relationships, S. 187, Plenum Press, London 1972.

⁶⁾ D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, J. Org. Chem. **36**, 2757 (1971).

⁷⁾ G. B. Savitsky und K. Namikawa, J. Phys. Chem. **68**, 1956 (1964).

⁸⁾ J. B. Stothers, Carbon-13-NMR Spectroscopy, S. 71, Academic Press, N. Y. 1972.

⁹⁾ H. Günther und W. Herrlg, Chem. Ber. **106**, 3938 (1973).

¹⁰⁾ E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, N. Belikova und A. Platé, Org. Mag. Resonance **2**, 581 (1970).

¹¹⁾ H. Hogeveen und P. W. Kwant, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7315 (1973).

Tab. 1. $\Delta\delta$ -Werte 1,1-disubstituierter Olefine

Lfd. Nr.	Olefin	$\Delta\delta$ experimentell	Lit.	$\Delta\delta$ ber. ⁶⁾	$\Delta\delta$ ber. ⁷⁾
1		31.4	8)	30.7	26.9
2		40.7	9)	40.0	43.9
3		40.7	9)	40.0	43.9
4		61.5	1)	61.7	57.7
5		54.8	1)	55.5	57.7
6		52.3	10)	52.3	50.8
7		56.9	10)	58.5	57.6
8		59.7	10)	58.5	57.7
9		65.9	8)	66.5	63.5
10		44.8	9)	38.5	43.9
11		27.5	9)	30.7	43.9
12		55.8	9)	77.2	69.3
13		68.8	11)	52.2	69.3

vitsky⁷⁾ \pm 7.7 ppm beträgt ($r = 0.701$). Größere Abweichungen resultieren erst beim Methylencyclobutan und beim Methylencyclopropan, während das 1,1-Di-*tert*-butyläthylen herausfällt, da hier zusätzliche sterische Effekte berücksichtigt werden müssen, die sich auch in den veränderten C-C- und C-H-Kopplungskonstanten ausdrücken^{9,12)}.

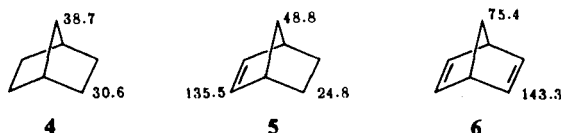
Bemerkenswert ist, daß auch das 7-Methylenbornan (Nr. 4) sich gut in diese Tabelle einfügt, denn das jüngst postulierte Fehlen einer Wechselwirkung der π -Orbitale mit den σ -Orbitalen des Basis-6-Ringes¹³⁾ hätte Abweichungen zur Folge haben können.

Einfluß β -ständiger Doppelbindungen

Um die durch die Wechselwirkung mit anderen π -Systemen hervorgerufene Änderung in der Polarisierung einer Doppelbindung erkennen zu können, muß zunächst geprüft werden, in welcher Weise eine β -ständige Doppelbindung normalerweise die chemische Verschiebung eines Kohlenstoff-Signals und damit die $\Delta\delta$ -Werte beeinflusst:

In offenkettigen Systemen wird die chemische Verschiebung eines C-Atoms durch Einbau einer β -ständigen Doppelbindung um <3 ppm verändert^{6,14)}, so daß die von Roberts⁶⁾ entwickelten Parameter nicht zwischen einem zum betrachteten sp^2 -C-Atom β -ständigen sp^2 - oder sp^3 -Atom unterscheiden. Dagegen führt in cyclischen Verbindungen eine β -ständige Doppelbindung zu einer Verringerung der chemischen Verschiebung eines sp^3 - oder sp^2 -C-Atoms um 2–4 ppm. Dieser Homoallyl-Effekt¹⁵⁾ steigt in sechsgliedrigen Stickstoff-Heterocyclen auf bis zu 5.5 ppm an^{16,17)}.

Während sich C-9 des Bicyclo[4.2.1]nonan-Systems (Tab. 2, Nr. 7, 8) bei Einbau einer Doppelbindung normal verhält (vgl. Tab. 2, Nr. 1, 2), bewirkt der Einbau von Doppelbindungen im Bicyclo[2.2.1]heptan-System¹⁸⁾ zwar eine normale Veränderung der Signallage von C-5, dagegen aber eine markante Tieffeldverschiebung¹⁹⁾ des Signals von C-7^{10,18)}.



Diese ist wahrscheinlich nicht von Änderungen im Bindungswinkel an C-7 bedingt, der bei Derivaten des Norbornans ($93-96^\circ$), denen des Norbornens ($93-97^\circ$) und

¹²⁾ G. J. Abruscato, P. D. Ellis und T. T. Tidwell, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 988.

¹³⁾ R. Hoffmann, P. D. Mollère und E. Heilbronner, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4860 (1973).

¹⁴⁾ Gurudata und J. B. Stothers, Can. J. Chem. **47**, 3601 (1969).

¹⁵⁾ H. J. Reich, M. Jautelat, M. T. Messe, F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 7445 (1969); E. Wenkert und B. L. Buckwalter, ebenda **94**, 4367 (1972); R. J. Abraham und J. R. Monasterios, J. C. S. Perkin II **1974**, 662.

¹⁶⁾ E. Wenkert, B. Chauncy, K. G. Dave, A. R. Jeffcoat, F. M. Schell und H. P. Schenk, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8427 (1973); E. Wenkert et al., ebenda **95**, 4990 (1973); G. Lukacs, M. de Bellefon, L. Le Men-Olivier, J. Lévy und J. Le Men, Tetrahedron Lett. **1974**, 487.

¹⁷⁾ Im System Cyclopentanon/ Δ^3 -Cyclopentenon beobachtete man dagegen eine ausführlich diskutierte Tieffeldverschiebung des Carbonylsignals um 2 ppm^{8,14)}.

¹⁸⁾ J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7107 (1970).

¹⁹⁾ Diese Tieffeldverschiebung fällt bei den entsprechenden 7,7-Dimethoxy-Derivaten etwa halb so groß aus; H. Kessler, persönliche Mitteil. 1974.

beim Norbornadien (94–99°) weitgehend konstant ist²⁰). Dieses bisher unverstandene Verhalten der Signallage von C-7 überträgt sich nicht auf die eines Substituenten an C-7, wie der Vergleich der Methylsignale von 7-Methylnorbornan und 7-Methylnorbornen zeigt¹⁸).

Polarisierung von Doppelbindungen durch π -Elektronen-Wechselwirkung

Die vorausgehende Diskussion zeigt, daß sich für 1,1-disubstituierte Olefine $\Delta\delta$ -Werte zuverlässig nach Roberts⁶⁾ berechnen lassen und daß β -ständige Doppelbindungen wegen der Hochfeldverschiebung von C_A den $\Delta\delta$ -Wert in der Regel um 3 bis 5 ppm verringern sollten. Eine durch Substituenten oder durch sonstige Effekte hervorgerufene zusätzliche Polarisierung der Doppelbindung sollte dann in einer Abweichung (vgl. S. 120) der gemessenen von den berechneten $\Delta\delta$ -Werten zu Tage treten.

Da eine Polarisierung von Doppelbindungen durch Wechselwirkung mit anderen π -Bindungssystemen durch den Raum nach den Konzepten der Homoaromatizität²¹⁾ und der Bicycloaromatizität²²⁾ denkbar erscheint, seien in Tab. 2 für eine Reihe von Verbindungen, in denen eine Polarisierung der Doppelbindung durch π -Elektronen-Wechselwirkung vermutet wird, die gemessenen $\Delta\delta$ -Werte berechneten Normalwerten und den Werten von Vergleichssubstanzen gegenübergestellt. Wegen der sicher vorhandenen natürlichen Schwankungsbreite der „normalen“ $\Delta\delta$ -Werte werden im folgenden nur solche Abweichungen in $\Delta\delta$ diskutiert, die 5 ppm überschreiten. Da bei den Bicyclo[2.2.1]heptan-Derivaten die Unsicherheit über die reguläre chemische Verschiebung von C-7 hinzukommt (s. oben), werden bei diesem System nur Effekte aufgegriffen, die 10 ppm überschreiten.

Man erkennt, daß beim Übergang von Nr. 1 zu Nr. 3, $\Delta\delta$ möglicherweise wegen des Auftretens einer positiven Partialladung an C_B stark abfällt. Eine ähnliche charakteristische Veränderung des $\Delta\delta$ -Wertes resultiert beim Übergang von einem Dien zu einem Bishomofulven (siehe Nr. 4 und 5 von Tab. 2). Im Gegensatz zu diesem π -Bishomofulven zeigt das Methylenquadricyclan (Nr. 6) nur eine geringe Abweichung des $\Delta\delta$ -Wertes, die eine Charakterisierung als „ σ -Bishomofulven“ weder ausschließt noch rechtfertigt²⁸⁾.

In der Bicyclo[4.2.1]nonan-Reihe verändert sich zwar δC_A beim Übergang von den Standardverbindungen Nr. 7–9 zur interessierenden Verbindung Nr. 10, dagegen bleibt aber im Gegensatz zu Nr. 1–3 bzw. Nr. 4 und 5 der Wert von δC_B konstant, so daß die gesamte Verringerung in $\Delta\delta$ zu Lasten von δC_A geht. Dies dürfte zu einem

20) C. Altona und M. Sundaralingam, Acta Crystallogr. B 28, 1806 (1972), dort zitierte Literatur.

21) S. Winstein, Quart. Rev. (London) 23, 141 (1969).

22) M. J. Goldstein und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6193 (1971).

23) H. Kurz, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1973.

24) R. Hollenstein, W. v. Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 56, 847 (1973).




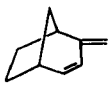
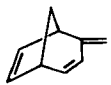
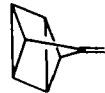






25) M. Sakai, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 6.

26) H. Günther und E. Vogel, persönliche Mitteil. 1973.






27) R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander und W. v. Philipsborn, Angew. Chem. 86, 595 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 551 (1974).

28) Vgl. H. D. Martin, C. Heller, E. Haselbach und Z. Lanyjova, Helv. Chim. Acta 57, 465 (1974).

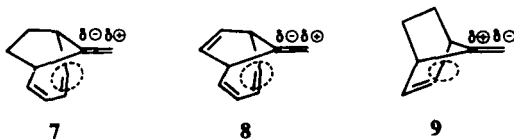
Tab. 2. $\Delta\delta$ -Werte für Methylencycloalkapolyene und Methylenbicycloalkapolyene

Lfd. Nr.	$\text{>C}_A=\text{C}_B$	Lit.	δ_{C_A}	δ_{C_B}	$\Delta\delta_{\text{exp.}}$	$\Delta\delta_{\text{ber.}}^{6)}$	$\Delta\delta_{\text{ber.}}^{7)}$
1		6)	152.9	104.3	48.6	46.2	43.9
2		23)	148.5	106.5	42.0		43.9
3		24)	152.6	123.4	29.2		42.5
4		25)	153.5	102.5	51.0		50.1
5		25)	144.5	110.3	34.2		50.1
6		1)	156.6	100.6	56.0	61.7	57.7
7		1)	159.1	104.3	54.8	55.5	57.7
8		1)	155.4	103.7	51.7		57.7
9		1)	157.6	102.1	55.5		57.7
10		1)	150.5	104.4	46.1		57.7
11		1)	146.7	105.0	41.7		57.7
12		26)	137.5	102.0	35.5		44.7

Tab. 2 (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	$\text{>C}_A=\text{C}_B$	Lit.	δ_{C_A}	δ_{C_B}	$\Delta\delta_{\text{exp}}$	$\Delta\delta_{\text{ber.}}^{6)}$	$\Delta\delta_{\text{ber.}}^{7)}$
13		1)	158.3	96.8	61.5	61.7	57.7
14		1)	162.9	90.1	72.8		57.7
15		1)	177.1	78.5	98.6		57.7
16		27)	146.6	111.9	34.7		42.5
17		1)	155.9	103.3	52.6		63.5

guten Teil vom kumulativen Effekt β -ständiger Doppelbindungen herrühren. Ein Beitrag der Bishomofulven-Struktur 7 sollte zwar ebenso zu einer Verringerung von $\Delta\delta$ führen. Doch läßt die normale chemische Verschiebung²⁹⁾ der Atome C-2 bis C-5 (123.1, 134.8 ppm) keine starke Ladungsverschiebung erkennen, so daß die erhaltenen Daten, wenn überhaupt, dann nur mit einem geringen Bishomofulven-Charakter bei Nr. 10 im Einklang sind³⁰⁾.



Beim Übergang von Nr. 10 nach Nr. 11 verringert sich wiederum nur δ_{C_A} und damit $\Delta\delta$ um 4.4 ppm. Dieser Effekt erscheint zu gering, um aus den ^{13}C -NMR-Spektren Aussagen über eine Polarisierung infolge einer bicycloaromatischen Wechselwirkung abzuleiten. Die sterischen Voraussetzungen dafür sind ohnehin nicht sehr

²⁹⁾ Vgl. H. Günther und T. Keller, Chem. Ber. 103, 3231 (1971); H. Fritz und C. D. Weis, Tetrahedron Lett. 1974, 1659.

³⁰⁾ Ebenso zeigen die PE-Spektren nur eine geringe Wechselwirkung³¹⁾.

³¹⁾ A. Schweig, W. Schäfer, H. Kurz und R. W. Hoffmann, unveröffentlicht.

günstig, da der Fünfring bei Nr. 11 weitgehend eben sein dürfte, während für eine bicycloaromatische Stabilisierung eine erhebliche Deformation des Moleküls nötig wird³²⁾. Insofern dürfte bei Nr. 11 eine Wechselwirkung³³⁾ allenfalls vom Bishomofulventyp **8** sein.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Vinylideno-cyclodecapentaen²⁶⁾ (Nr. 12), dessen $\Delta\delta$ -Wert um 9 ppm niedriger liegt, als es die Abschätzung nach *Savitsky*⁷⁾ erwarten läßt. In diesem System hat das LUMO des Cyclodecapentaens die erforderliche Symmetrie, um als Acceptor gegenüber dem Vinyliden-Teil zu wirken.

Deutlichere Effekte zeigen sich in der 7-Methylenbicyclo[2.2.1]heptan-Reihe: Zwar verändert sich δC_A beim Übergang von Nr. 13 nach Nr. 15 im selben Sinne wie das Signal von C-7 in der Reihe **4** bis **6**³⁴⁾, doch verringert sich gleichzeitig auch δC_B signifikant. Insofern dürfte das starke Ansteigen von $\Delta\delta$ eine Folge einer speziellen Wechselwirkung der π -Systeme sein, die in den Photoelektronenspektren bei Nr. 14 schwach³¹⁾ und bei Nr. 15 ausgeprägt zutage tritt^{35,36)}.

Damit stellt sich die Frage ob zur Deutung der ¹³C-NMR-Spektren von Nr. 14 eine Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung durch Bishomokonjugation (vgl. **9**) herangezogen werden muß, wie dies beim Norbornen-7-on und Norbornan-7-on diskutiert wurde¹⁴⁾. Auffällig ist jedoch, daß die weiteren olefinischen C-Atome bei Nr. 14 (134.9 ppm) sich in der Signallage kaum von der in **5** unterscheiden, so daß diese Zentren sicher nicht nennenswert positiviert sind.

Beim Übergang zu Nr. 15 der Tabelle steigt der $\Delta\delta$ -Wert erneut und diesmal um 25 ppm an. Auch hier ist der Effekt auf die semicyclische Doppelbindung beschränkt, da der δ -Wert von C-2 (141.9) nur geringfügig von dem bei **6** abweicht. Selbst wenn der Effekt einer partiellen Ladungsdelokalisierung auf die chemische Verschiebung von C-2 durch die von der C-7, C-8-Doppelbindung ausgelösten Hochfeldverschiebung (vgl. S. 122) kompensiert würde, gibt das ¹³C-NMR-Spektrum keinen brauchbaren Hinweis auf die Beteiligung einer ladungsdelokalierten Struktur **1'**.

Die hier beobachtete Exaltation von $\Delta\delta$ ist nicht nur auf **1** beschränkt. Denn auch beim Übergang von **10** zu **11** nimmt der $\Delta\delta$ -Wert der semicyclischen Doppelbindung um 22 ppm zu³⁷⁾. Ebenso ist bei einer Reihe anderer 8-mono- und 8-disubstituierter Methylenbornadiene der $\Delta\delta$ -Wert gegenüber dem der entsprechenden Quadricyclane um 30–50 ppm erhöht³⁸⁾. Auch in diesen Fällen bleibt der Effekt auf die C-Atome der semicyclischen Doppelbindung beschränkt, da die Signallage der anderen olefinischen C-Atome praktisch nicht verändert wird.

³²⁾ Vgl. A. F. Diaz, J. Fulcher, M. Sakai und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1264 (1974).

³³⁾ M. T. Reetz, R. W. Hoffmann, W. Schäfer und A. Schweig, Angew. Chem. **85**, 45 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. **12**, 81 (1973).

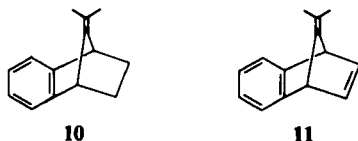
³⁴⁾ Interessanterweise beträgt der Unterschied in $\delta C-7$ beim 7-Norbornenyl- bzw. 7-Norbornadienyl-Kation nur 2.2 ppm; G. A. Olah, G. Liang, G. D. Mateescu und J. L. Riemenschneider, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8698 (1973), dort weitere Literatur.

³⁵⁾ R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, Angew. Chem. **84**, 533 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 512 (1972).

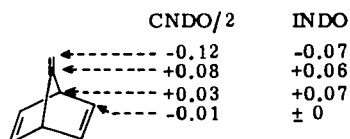
³⁶⁾ E. Heilbronner, XIIIrd International Congress of Pure Appl. Chem. **7**, 9 (1971); Isr. J. Chem. **10**, 143 (1972); E. Heilbronner und H. D. Martin, Helv. Chim. Acta **55**, 1490 (1972).

³⁷⁾ K. Tori, M. Ueyama, T. Tsuji, H. Matsumura, H. Tanida, H. Iwamura, K. Kushida, T. Nishida und S. Satoh, Tetrahedron Lett. **1974**, 327.

³⁸⁾ H. Prinzbach und H. Fritz, Chem. Ber., in Vorbereitung.



Unter der Voraussetzung, daß die beobachteten Unterschiede in den chemischen Verschiebungen im wesentlichen auf Ladungseffekten beruhen, machen die hier und anderenorts^{37,38)} erhaltenen Ergebnisse deutlich, daß eine Wechselwirkung der π -Systeme in Nr. 14 und Nr. 15 zu einer lokalisierten Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung führt, ohne daß die anderen olefinischen Zentren nennenswert positiviert werden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit Rechnungen³⁹⁾, die nachstehende Partialladungen ergeben:



Da die größeren Änderungen in $\Delta\delta$ beim Übergang von Nr. 14 zu Nr. 15 und nicht von Nr. 13 zu Nr. 14 beobachtet wurden, dürfte in Nr. 15 eine bicyclokonjugative Wechselwirkung²²⁾ der drei formal isolierten π -Systeme gegenüber einer einseitigen bishomokonjugativen Wechselwirkung zweier π -Systeme überwiegen¹⁾. Insofern kann man also **1** als ein Bicyclofulven ansprechen. Allerdings ist dann die Schreibweise **1'** mit delocalisierter positiver Partialladung, die sich an der Ladungsverteilung im 7-Norbornadienyl-Kation³⁴⁾ orientiert, nicht zutreffend.

Im Gegensatz zu **1** zeigt sich beim Heptafulven (Nr. 16) keine Exaltation des $\Delta\delta$ -Wertes, der umgekehrt zu niedrig ausfällt, da, worauf *Philipsborn* hinweist²⁷⁾, wegen des vermutlich nicht ebenen Siebenringes polare Strukturen am Grundzustand nicht nennenswert beteiligt sein dürften. Ein Einbau eines weiteren isolierenden C-Atoms verringert die Möglichkeiten zur homokonjugativen oder bicyclokonjugativen Wechselwirkung der Doppelbindungen drastisch: Der $\Delta\delta$ -Wert von Nr. 17 zeigt im Gegensatz zu dem von Nr. 13 keine Exaltation, sondern fällt im Vergleich zu berechneten $\Delta\delta$ -Werten um rund 10 ppm zu niedrig aus, was sicher teilweise auf den Homoallyleffekt (vgl. S. 122) auf δC_A zurückzuführen ist.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* möchten wir für die Förderung dieser Untersuchung herzlich danken. Ebenso gilt unser Dank den Herren Doz. Dr. J. Müller, J. Zacke † und A. Mbonimana für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren. Den Herren Prof. Dr. H. Prinzbach, Freiburg, und A. Schweig, Marburg, sowie Herrn Dr. H. Fritz, Basel, danken wir besonders für wichtige Informationen und zahlreiche Diskussionen.

³⁹⁾ A. Schweig und W. Schäfer, persönl. Mitteil.; Vgl. auch H. R. Pfaendler, H. Tanida und E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **57**, 383 (1974).