

^{13}C -NMR-Spektren von Bicyclo[n.1.0]kohlenwasserstoffen

Manfred Christl

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 17. Februar 1975

Die ^{13}C -NMR-Spektren einer Reihe gespannter polycyclischer Verbindungen werden vorgelegt und zusammen mit publizierten Spektren von Vergleichssubstanzen diskutiert. In einigen Systemen üben Cyclopropanringe Effekte auf die chemischen Verschiebungen bestimmter Kohlenstoffe aus, die zur Konformationsanalyse von Bicyclo[3.1.0]hexanen nützlich sind. Gemäß einer qualitativen MO-Betrachtung sowie MINDO/2- und *ab-initio*-Berechnungen werden diese Einflüsse durch Elektronendichteveränderungen an diesen Zentren hervorgerufen. Die bekannte Beziehung zwischen ^{13}C -H-Kopplungskonstanten und der Ringspannung liefert Aussagen über die Spannungsenergie in *endo-endo'*-überbrückten Bicyclo[1.1.0]butanen. Am Tetracyclo[4.1.0.0².4.0³.5]-heptan (1) wurden ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten bestimmt.

^{13}C N. M. R. Spectra of Bicyclo[n.1.0]hydrocarbons

The ^{13}C n. m. r. spectra of a series of strained polycyclic compounds are presented and discussed in comparison with the spectra of related substances given in the literature. In some systems effects of cyclopropane rings on the chemical shift of certain carbons are observed, which can be applied in the conformational analysis of bicyclo[3.1.0]hexanes. According to a qualitative MO argument as well as MINDO/2 and *ab initio* calculations these effects are caused by changes of the electron density at the centres concerned. The well known correlation between ^{13}C -H coupling constants and ring strain provides information on the strain energy in *endo-endo'*-bridged bicyclo[1.1.0]butanes. ^{13}C - ^{13}C coupling constants were determined in tetracyclo[4.1.0.0².4.0³.5]-heptane (1).

Die Kohlenstoff-13-Kernresonanzspektroskopie hat sich in den letzten Jahren zu einem leistungsfähigen Hilfsmittel des organischen Chemikers entwickelt. Aus der Fülle der Literatur sei hier nur die Monographie von *Stothers*¹⁾ und eine später erschienene Übersicht²⁾ genannt. In der vorliegenden Arbeit werden die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten einer Reihe gespannter polycyclischer Verbindungen 1–19 interpretiert und daraus einige Gesetzmäßigkeiten abgeleitet, die in der Konfigurations- und Konformationsanalyse von Bedeutung sind.

¹⁾ J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York and London 1972. – ^{1a)} S. 57. – ^{1b)} S. 112ff. – ^{1c)} S. 102ff. – ^{1d)} S. 60. – ^{1e)} S. 68. – ^{1f)} S. 104. – ^{1g)} S. 58. – ^{1h)} S. 65. – ¹ⁱ⁾ S. 89. – ^{1k)} S. 325ff. – ^{1j)} S. 334. – ^{1m)} S. 333. – ¹ⁿ⁾ S. 344. – ^{1o)} S. 335ff. – ^{1p)} S. 321ff, 370ff. Dort Originalzitate.

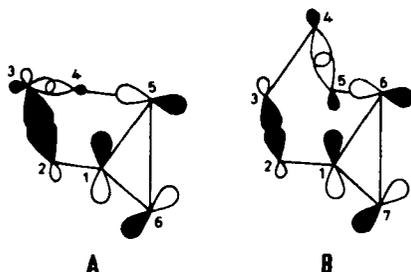
²⁾ N. K. Wilson und J. B. Stothers, Stereochemical Aspects of ^{13}C NMR Spectroscopy in Topics in Stereochemistry, E. L. Eliel und N. L. Allinger (Herausg.), John Wiley and Sons, New York 1974.

Richtungsabhängige Effekte anellierter Cyclopropanringe

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des kürzlich beschriebenen Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptans³⁾ (**1**, Abb. 2) weist die bemerkenswerte Anomalie auf, daß sich C-3 und C-4 in ihrer chemischen Verschiebung um 26.1 ppm unterscheiden. Für die Ungleichheit zeichnet der 1,6-anellierte Cyclopropanring verantwortlich, der zu C-4 *syn*-, zu C-3 aber *anti*-ständig ist. Durch Vergleich mit dem Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan⁴⁾ (**2**) lassen sich die 26.1 ppm in eine Tieffeldverschiebung von 19.7 und eine Hochfeldverschiebung von 6.4 ppm zerlegen. Letztere kann als γ -Effekt der 7-Methylengruppe auf C-4 verstanden werden, der in der sterischen Wechselwirkung dieser Gruppen seine Ursache findet^{1a)}. Aber wie kommt es zur Tieffeldverschiebung des Signals von C-3?

Eine jüngst erschienene NMR-Studie⁵⁾ offenbarte den gleichen Cyclopropaneffekt an den beiden Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octenen **10** und **11**. Die chemischen Verschiebungen von C-8 unterscheiden sich um 26.3 ppm, wobei verglichen mit Norbornen (**12**) die Hochfeldverschiebung im *exo*-Isomeren **10** 11.1 und die Tieffeldverschiebung im *endo*-Isomeren **11** 15.2 ppm beträgt. Dagegen absorbieren die olefinischen Kohlenstoffe in **10** relativ zu **12** um 5.9 ppm bei tieferem Feld und jene von **11** um 4.8 ppm bei höherem Feld.

Theoretische Untersuchungen haben gezeigt, daß Hochfeldverschiebungen infolge von γ -Wechselwirkungen auf eine Ladungspolarisation in den betroffenen Gruppen zurückgehen, die in einer Erhöhung der Elektronendichte am Kohlenstoff resultiert^{1b)}. Die Abhängigkeit der ^{13}C -chemischen Verschiebung von der Ladung ist durch die Theorie begründet^{1c)}. Prinzipiell könnte daher die Tieffeldverschiebung der Signale der zum Cyclopropanring *anti*-ständigen Kohlenstoffe in **1**, **10** und **11** durch eine Verminderung der Elektronendichte hervorgerufen sein. Der Dreiring würde also als Elektronenakzeptor fungieren. Wie das zustandekommen könnte, sei mit den Formeln **A** und **B** anhand der Sesselform des Bicyclo[3.1.0]hexans bzw. -[4.1.0]heptans erläutert. Das unbesetzte Walsh-Orbital des Cyclopropanns, sicherlich das unterste nicht besetzte Orbital in diesen Molekülen, wechselwirkt mit dem obersten besetzten Orbital der 2,3- und 3,4-Bindungen in **A** bzw. der 2,3- und 4,5-Bindungen in **B**. Die Walsh-Orbitalkomponenten an C-1 und C-5 in **A** stehen praktisch parallel zu den von C-3 ausgehenden C-C-Bindungen, so daß



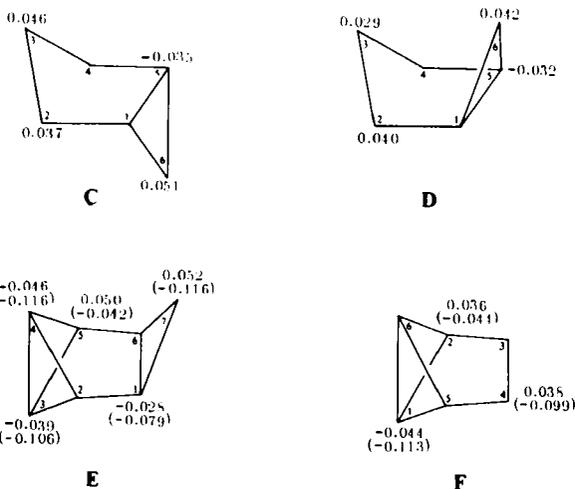
³⁾ M. Christl und G. Brüntrup, *Angew. Chem.* **86**, 197 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 208 (1974).

⁴⁾ M. Christl und G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **107**, 3908 (1974).

⁵⁾ K. Tori, M. Ueyama, T. Tsuji, H. Matsumura und H. Tanida, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 327.

die sterischen Bedingungen für eine symmetriegerichte Überlappung vom π -Typ gegeben sind. Es ist daher eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit der betreffenden σ -Bindungselektronen auch am Cyclopropan zu erwarten. In **B** verteilt sich der Ladungsentzug auf zwei Kohlenstoffe, so daß der Effekt pro C-Atom kleiner sein dürfte.

Um diese qualitative Überlegung zu prüfen, wurden einige Berechnungen durchgeführt. Nach MINDO/2 ergaben sich für das Bicyclo[3.1.0]hexan in einer extremen Sessel- bzw. Wannenkonformation, wie sie etwa in **11** oder **10** vorliegen, die in **C** und **D** angegebenen Ladungen an den einzelnen Kohlenstoffen, wobei negatives Vorzeichen Elektronenüberschuß bedeutet. Tatsächlich zeigt C-3 in **C** eine um 17 Millielektronen größere positive Ladung als in **D**. Die Elektronendichten von **1** und **2** wurden mit Hilfe von MINDO/2 und *ab-initio*-STO-3G-Rechnungen abgeschätzt unter Verwendung von Strukturparametern, die sich aus den bekannten Abständen und Winkeln von Bicyclo[1.1.0]butan⁶⁾, Benzvalen⁷⁾ und Bicyclo[3.1.0]hexan⁸⁾ herleiten ließen. Obwohl die Ergebnisse der beiden Verfahren, die in **E** und **F** angegeben sind (die *ab-initio*-Werte in Klammern), nicht gut übereinstimmen, bestätigen sie doch das anschauliche Modell der Formel A. C-4 in **E** weist nämlich eine um 7 bzw. 10 Millielektronen höhere negative Ladung als C-3 auf, und dazwischen liegt der Wert von C-1, C-6 in **F**.



Kann nun eine Ladungsdifferenz von ca. zehn Millielektronen einen Unterschied in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen von 26 ppm verursachen? Kürzlich erhielten Fliszár, Goursot und Dugas⁹⁾ eine ausgezeichnete lineare Korrelation der ^{13}C -chemischen Verschiebungen einfacher Alkane mit den Elektronendichten der zugehörigen Kohlenstoffe. Letztere wurden dabei auf induktivem Wege mit Hilfe der σ^* -Konstanten nach Taft errechnet, konnten aber auch aus einer *ab-initio*-STO-3G-Rechnung, allerdings mit total optimierten geometrischen Parametern und unter Modifizierung der Mulliken-

⁶⁾ K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson und K. B. Wiberg, J. Chem. Phys. **50**, 1976 (1969).

⁷⁾ R. D. Suenram und M. D. Harmony, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4506 (1973).

⁸⁾ R. L. Cook und T. B. Mallory, jr., J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1703 (1974).

⁹⁾ S. Fliszár, A. Goursot und H. Dugas, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4358 (1974).

schen Populationsanalyse, gewonnen werden. Danach bewirkt ein Ladungsunterschied von 10 Millielektronen eine Differenz zwischen den ^{13}C -Absorptionen von 33.6 ppm, was größenordnungsmäßig mit den bei **1** gefundenen Verhältnissen übereinstimmt.

Der richtungsabhängige Effekt des Cyclopropanringes kann zur Konfigurationsermittlung bei Verbindungen wie **10** und **11**⁵⁾ herangezogen werden, hat aber auch in der Konformationsanalyse Bedeutung. Ein naheliegendes Beispiel bietet das Bicyclo[3.1.0]hexan (**14**) selbst, aus dessen Mikrowellenspektrum man auf das Vorliegen der Bootkonformation schloß⁸⁾. Ursache für diese scheinbar ungünstige Form, in der sich die *syn*-Wasserstoffe an C-3 und C-6 recht nahe kommen, ist die gestaffelte Anordnung der 1- und 2-Wasserstoffe, die der energiereicheren ekliptischen in der Sesselkonformation gegenübersteht. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **14** bestätigt diesen Befund. Im Vergleich zum Cyclopentan¹⁴⁾ (**15**) erleidet das Signal von C-3 in **14** die erwartete Hochfeldverschiebung, und zwar um 6.3 ppm. Norcaran (**16**) liegt weder in der Sessel- noch in der Bootform vor, sondern bildet einen Halbsessel¹⁰⁾, der sich in raschem Austausch mit einem zweiten, identischen befindet. Im Zeitmittel ist sein Sechsring daher eben. Bedeutende Effekte gemäß der Formel **B** sind also nicht zu erwarten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** erlaubt keine sichere Zuordnung von C-2 und C-3. Jedoch kann die Tatsache, daß beide Resonanzen bei höherem Feld als das Cyclohexansignal¹⁴⁾ (**17**) erscheinen, als Hinweis auf eine im wesentlichen sterische Einwirkung des Cyclopropanringes auf C-3, C-4 im Sinne eines normalen γ -Effekts gewertet werden.

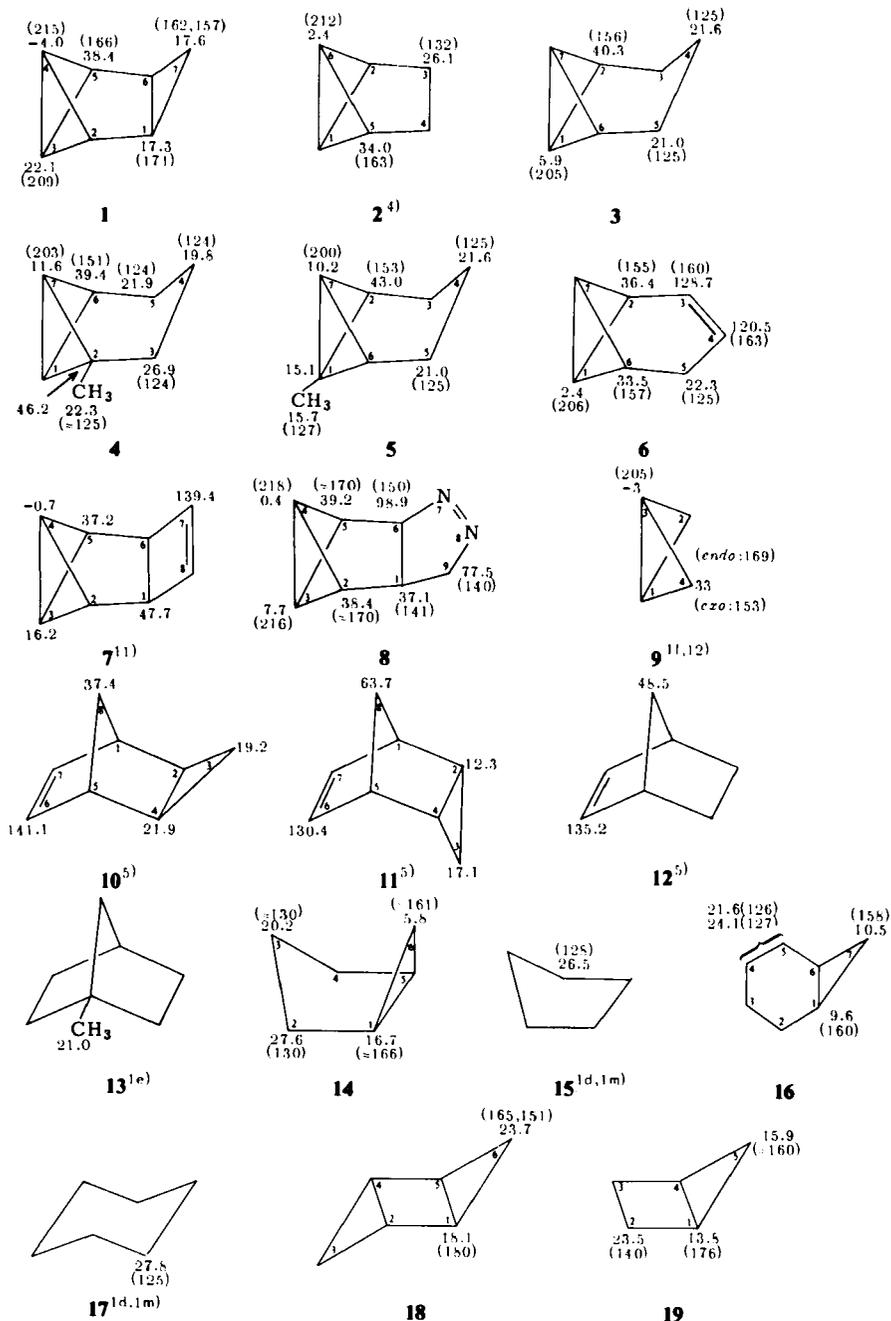
Ein in der Sesselform fixiertes Molekül liegt im *trans*-Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (**18**) vor, in dem ein Cyclopropanring vom Methylenkohlenstoff des anderen Elektronen abziehen sollte. Tatsächlich ist auch die Absorption von C-3, C-6 verglichen mit C-5 im Bicyclo[2.1.0]pentan (**19**) um 7.8 ppm nach tieferem Feld verschoben.

Wird der Dreiring gegen einen Vierring ersetzt, so dürfte sich die γ -Wechselwirkung mit einem *syn*-ständigen Kohlenstoff nur geringfügig ändern, während für den elektronenentziehenden Effekt auf einen *anti*-ständigen eine Abnahme vorauszusagen ist, da die Orbitale des Cyclobutangerüsts weniger p-Charakter besitzen und daher weniger zur Delokalisation im Sinne von Wechselwirkungen des π -Typs neigen. Dieser Trend setzt sich im Fünfring weiter fort. Das kürzlich publizierte ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]oct-7-en¹¹⁾ (**7**) zeigt für C-3 und C-4 chemische Verschiebungen von 16.2 und -0.7 ppm. Der Unterschied ist also um 9.2 ppm geringer als bei **1**, wobei wie dort die Hochfeldabsorption dem *syn*-ständigen C-4 zugehören dürfte. Im 7,8-Diazatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]non-7-en (**8**), einem System mit anelliertem Fünfring, unterscheiden sich die Signallagen von C-3 und C-4 nur mehr um 7.3 ppm.

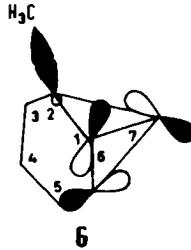
Im Formelbild **A** ist der Elektronenabzug von C-3 durch den Cyclopropanring als Orbitalwechselwirkung in einer spezifischen Bindungsanordnung dargestellt. Dies beinhaltet, daß die räumliche Position von C-3 relativ zum Dreiring allein nicht genügt, um die Tieffeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals wirksam werden zu lassen. Im 2-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**4**) nimmt der Methylkohlenstoff relativ zum entfernteren Bicyclobutandreiring in etwa die gleiche Position ein wie C-8 in **11**. Formel **G** zeigt nun, daß sich das besetzte Orbital der C-2-CH₃-Bindung aus Symmetriegründen

¹⁰⁾ V. A. Naumov und V. M. Bezzubov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 193, 113 (1970) [C. A. 73, 134886j (1970)].

¹¹⁾ G. E. Gream, L. R. Smith und J. Meinwald, J. Org. Chem. 39, 3461 (1974).



Schema 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (in ppm feldabwärts von Tetramethylsilan) und ^{13}C -H-Kopplungskonstanten (in Hertz, Zahlen in Klammern) von einigen Bicyclo[n.1.0]-kohlenwasserstoffen und Vergleichsverbindungen. Die Literaturzitate beziehen sich auf das publizierte ^{13}C -NMR-Spektrum der betreffenden Substanz



nicht zur Wechselwirkung mit dem unbesetzten Walsh-Orbital eignet. Das Methylkohlenstoffsignal sollte daher im normalen Bereich brückenkopfständiger Methylgruppen erscheinen. Als Vergleichsbasis sei das 1-Methylnorbornan (13) herangezogen, dessen Methylkohlenstoff bei 21.0 ppm^{1c)} absorbiert, wovon 4 mit 22.3 nur um 1.3 ppm abweicht.

Chemische Verschiebungen der Cyclopropankohlenstoffe in Bicyclo[n.1.0]kohlenwasserstoffen

Die Gegenüberstellung der ¹³C-chemischen Verschiebungen in allen *cis*-disubstituierten Cyclopropanen in Schema 1 bringt große Variationen an den Tag. In Abb. 1 sind die CH₂- und CH-Signale gegen die Größe des anellierten Ringes aufgetragen. Die extreme Differenz von 36 ppm zwischen beiden Absorptionen im Falle des Bicyclobutans¹²⁾ (9) schmilzt im Bicyclopentan (19) auf 2.1 ppm zusammen, um im Bicyclohexan (14) wieder auf

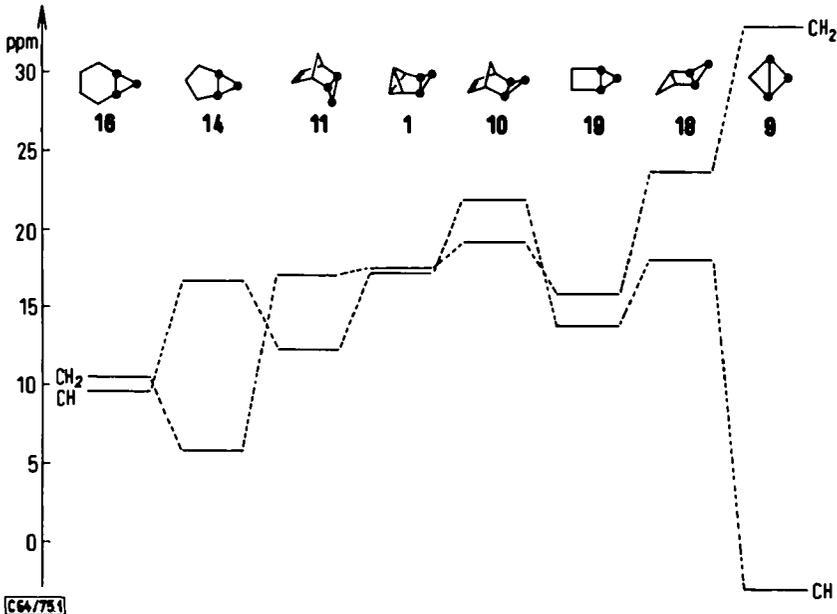


Abb. 1. Abhängigkeit der ¹³C-chemischen Verschiebungen des Cyclopropanringes in Bicyclo[n.1.0]alkanen von der Größe des zweiten Ringes

¹²⁾ K. Wüthrich, S. Meiboom und L. C. Snyder, J. Chem. Phys. 52, 230 (1970).

10.9 ppm anzuwachsen und schließlich im Norcaran (16) mit 0.9 ppm das Minimum zu erreichen. Möglicherweise ist hier bereits der Grenzfall des *cis*-dialkylierten Cyclopropan angenähert. In die Abb. 1 wurden 1, 10 und 11 sowie 18 wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft mit 14 bzw. 19 aufgenommen. Der Mittelwert der beiden Signale scheint, wenn man genügend ähnliche Systeme vergleicht, mit steigender Ringspannung nach tieferem Feld zu rücken. Sicherlich spielen die Elektronendichten an den einzelnen Kohlenstoffen hinsichtlich der ¹³C-chemischen Verschiebung eine bedeutsame Rolle. Man darf allerdings den Einfluß der mittleren Anregungsenergie in der Karplus-Pople-Formel des paramagnetischen Terms der Abschirmungskonstante^{1f)} nicht vernachlässigen, da jene in all diesen Systemen verschieden sein, und zwar mit wachsender Ringspannung abnehmen dürfte.

¹³C-Chemische Verschiebungen in *endo-endo'*-überbrückten Bicyclo[1.1.0]butanen

Die Zuordnungen der Kohlenstoffsignale in den *endo-endo'*-überbrückten Bicyclobutanen 1–8 im Schema 1 können aufgrund der Verhältnisse am Grundkörper¹²⁾ 9 unter Einbeziehung der außerordentlich charakteristischen ¹³C–H-Kopplungskonstanten getroffen werden. Für den großen Unterschied in den chemischen Verschiebungen von C-1 und C-2 in 9 sind wahrscheinlich die Elektronendichten an diesen Zentren verantwortlich, wenn man von den Berechnungen an 1 (E) und 2 (F) auf 9 schließen darf. Die Signale der Brückenkopfkohlenstoffe, womit die zu C-1, C-3 in 9 analogen Positionen gemeint sind, liegen einige ppm feldabwärts vom TMS, ausgenommen die bereits diskutierten Fälle 1 und 7. Ebenso absorbieren die C-2, C-4 in 9 entsprechenden Kohlenstoffe bei tieferem Feld als dort, was wohl mit der erhöhten Substitution (α - und β -Effekte^{1a)}) als Folge der *endo-endo'*-Brücke erklärbar ist. Andererseits variiert der Winkel zwischen den beiden Cyclopropanringen als Funktion der Länge der Brücke und damit die elektronische Struktur mit allen Konsequenzen hinsichtlich der chemischen Verschiebungen^{1f)}.

Im Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (3) besitzt die Trimethylenbrücke konformative Beweglichkeit. Aufgrund der hohen Grundzustandspannung der Cyclohexanbootform dürfte das Umklappen in das identische Konformere mit C-4 *syn* zu C-1 nur eine niedrige Barriere zu überwinden haben. Der Vergleich von 5 und 4 mit 3 liefert für die 1-Methylgruppe einen α -Substituenteneffekt von 9.2, β -Effekte von 4.3 und 2.7 ppm auf C-7 bzw. C-2, C-6 und keine meßbaren weiteren Einflüsse, für die 2-Methylgruppe einen α -Effekt von 5.9, β -Effekte von 5.9 und 5.7 auf C-3 bzw. C-1, C-7 sowie γ - und δ -Effekte von –1.8, –0.9 bzw. 0.9 ppm, vorausgesetzt, die versuchsweise Zuordnung von C-5 und C-4 in 4 ist korrekt. Diese Substituenteneinflüsse weichen nur wenig von denen in Alkanen^{1a)} oder Cyclohexan^{1b)} ab, lediglich die β -Effekte fallen etwas kleiner aus. Interessanterweise unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Methylkohlenstoffe in 4 und 5 um 6.6 ppm und scheinen so die zu Formel G gegebenen Argumente in Frage zu stellen. Indessen muß doch der Wert von 22.3 ppm in 4 als normal betrachtet werden, während der Methylkohlenstoff in 5 durch die besonderen Bindungsverhältnisse von C-1 eine Hochfeldverschiebung erleidet. In Alkinen beobachtet man nämlich Verschiebungen von –9 bis –13 ppm an den unmittelbaren Nachbarn der acetylenischen Kohlen-

stoffe¹¹⁾. Wie die hohe ^{13}C -H-Kopplungskonstante von C-1 in **3** zeigt, nähert sich sein Charakter bereits beträchtlich dem eines Acetylenkohlenstoffs. Die in **6** vorhandene Doppelbindung macht das Molekül unsymmetrisch und damit die Zuordnung von C-2 und C-6 sowie C-3 und C-4 unsicher.

^{13}C -H-Kopplungskonstanten und Ringspannung

Die Entdeckung, daß sich über eine Bindung vermittelte ^{13}C -H-Spinnkopplungskonstanten linear mit dem s-Charakter des betreffenden Kohlenstofforbitals korrelieren lassen, geht auf *Muller und Pritchard*^{1k, 13)} zurück. Der empirisch gefundene Zusammenhang wurde später theoretisch begründet und gilt besonders für Moleküle geringer Polarität wie Kohlenwasserstoffe^{1k, 14)}. In kleinen Ringen gewinnen mit wachsender Ringspannung die Orbitale der C-C-Bindungen mehr und mehr p-Charakter, während in den Orbitalen der C-H-Bindungen der s-Anteil steigt. Letzteres äußert sich in großen ^{13}C -H-Kopplungskonstanten.

Wie beim Bicyclobutan^{11, 12)} (**9**) hat man wegen der Verschiedenheit der Wasserstoffe an der Cyclopropanmethylen-Gruppe von **1**, **14**, **16**, **18** und **19** zwei ^{13}C -H-Kopplungskonstanten zu erwarten. Nur bei **1** und **18** konnten sie mit 157 und 162 bzw. 151 und 165 Hz auch gemessen werden. In Analogie zu **9** dürfte der kleinere Wert jeweils dem *exo*-Proton angehören. Wegen der weiterreichenden ^{13}C -H-Kopplungen wurden bei **14**, **16** und **19** nur verbreiterte unstrukturierte Banden vorgefunden, aus denen Mittelwerte von ca. 160 Hz hervorgingen, die dem Wert des Cyclopropan^{1m)} selbst sehr nahe kommen. Weniger konstant sind die Kopplungen der 1-Kohlenstoffe, da diese ja Teil eines zweiten Ringes sind, mit dessen Verkleinerung die Kopplung anwächst, und zwar von 160 in **16** (der zweite Ring ist ein Sechsring) über 166 in **14** (Fünfring), 171 in **1** (Fünfring), 176 (178.1 \pm 0.5¹⁵⁾) in **19** (Vierring) und 180 in **18** (Vierring) auf 205 Hz^{11, 12)} in **9** (Dreiring). Die Kopplungen der Methylenkohlenstoffe im Vier-, Fünf- und Sechsring von **19**, **14** und **16** sind gegenüber Cyclobutan (136 Hz^{1m)}), -pentan^{1m)} und -hexan^{1m)} nur wenig erhöht.

Für einige das Bicyclobutangerüst enthaltende Systeme in Schema 1 sind bereits Messungen bekannt. $^1J(^{13}\text{C}-1, \text{H})$ in **6** wurde zu 209 Hz aus den ^{13}C -Satelliten im Protonenspektrum bestimmt³⁾, was weniger genau sein dürfte als der jetzt vorliegende Wert. Die gleiche Kopplungskonstante wurde an **3** und am 2-Methylderivat von **2** zu 200 bzw. 206 Hz gemessen¹¹⁾. In Schema 1 läßt sich eine Abhängigkeit der Kopplungskonstanten der Bicyclobutankohlenstoffe von der Länge der *endo-endo*'-Brücke verfolgen. Drei Kohlenstoffe wie in **3**–**6** verändern die Werte von C-1 und C-2 im Vergleich zu **9** kaum, bürden dem Gerüst also keine weitere Spannung auf. Anders bei **1**, **2**, **8** und vermutlich auch **7**, in denen erheblich größere Werte, maximal 218 (C-4) und 170 Hz (C-2, C-5) in **8**, auftreten. Ihre Zweikohlenstoffbrücken steigern die Spannung durch die erzwungene Verkleinerung des Winkels zwischen den beiden Bicyclobutan-Dreiringen. Mit 218 Hz wird beinahe die 221-Hz-Kopplung im 3,3-Dimethylcyclopropan^{1m)} erreicht. Neben unterschiedlichen chemischen Verschiebungen weisen C-3 und C-4 in **1** auch in

¹³⁾ N. Muller und D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. **31**, 768, 1471 (1959).

¹⁴⁾ G. E. Maciel, J. W. McIver, jr., N. S. Ostlund und J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1 (1970).

¹⁵⁾ R. D. Bertrand, D. M. Grant, E. L. Alfred, J. C. Hinshaw und A. B. Strong, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 997 (1972).

ihren ^{13}C -H-Kopplungskonstanten eine nicht unerhebliche Differenz von 6 Hz auf. Diese kann nicht mit verschiedenen Elektronendichten begründet werden, da Verarmung an Elektronen wie z. B. in Carbenium-Ionen Kopplungskonstanten nicht verkleinert¹⁶⁾. Vermutlich manifestiert sich hier ein Hybridisierungsunterschied, der mit Hilfe einer Wasserstoff-Metall-Austauschreaktion experimentell erfaßbar sein könnte. Closs und Larabee¹⁶⁾ fanden nämlich eine grobe lineare Korrelation zwischen der ^{13}C -H-Kopplungskonstante und der relativen Metallierungsgeschwindigkeit einiger gespannter Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe der *endo-endo'*-Brücke fungieren ebenfalls als Spannungsindikatoren. So ist die Kopplung von C-3, C-4 in **2** verglichen mit Cyclopentan^{1m)} um 4 Hz erhöht⁴⁾, während C-3, C-4 und C-5 in **3**-**5** praktisch genau den Cyclohexanwert^{1m)} erreichen. Die Kopplungen der olefinischen Kohlenstoffe in **6** übersteigen jene im Cyclohexen^{1m)} um 3 bzw. 5 Hz, so daß **6** vermutlich doch etwas mehr Spannung besitzt als **3**. Dagegen dürften in **8** die großen Werte von C-6 und C-9 auf die Elektronegativität der benachbarten Stickstoffe zurückgehen, da elektronegative Substituenten ganz allgemein ^{13}C -H-Kopplungskonstanten erhöhen¹⁰⁾.

Long-Range- ^{13}C -H- und ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten in Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**1**)

Trotz der guten Auflösung im protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** (Abb. 2) bereitet die Zuordnung der über zwei oder mehr Bindungen reichenden ^{13}C -H-Kopplungen Schwierigkeiten. Dies liegt im wesentlichen daran, daß das starre Gerüst von **1** eine Bindungsanordnung besitzt, die sich für weitreichende Kopplungen besonders gut eignet¹⁷⁾. Beispielsweise wurde im ^1H -NMR-Spektrum eine 2.4 Hz-Kopplung über fünf σ -Bindungen zwischen 3-H und 7-H_{exo} gefunden³⁾. Wegen des Mangels an Vergleichsdaten kann aber über die Größe der Wechselwirkung der Wasserstoffe mit den Kohlenstoffen kaum eine zuverlässige Vorhersage getroffen werden. Lediglich bei C-7, das nur eine weiterreichende Kopplung (4.2 Hz) besitzt, ist die Zuweisung von 3-H als einwirkendem Proton wahrscheinlich, da die Anordnung der Bindungen zwischen diesen beiden Kernen einem vorteilhaften Zick-Zack-Weg¹⁷⁾ am nächsten kommt. Weitere Zuordnungen wären ohne zusätzliche Experimente rein spekulativ.

^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten zwischen direkt gebundenen Kohlenstoffen liefern unmittelbare Informationen über die elektronischen Verhältnisse im Kohlenstoffgerüst einer Verbindung. Da der Beitrag des *Fermi*-Kontakt-Terms zur Kopplungskonstante als dominierend angesehen wird, darf man eine Beziehung zur Hybridisierung der Bindungorbitale erwarten^{1p)}. Eine theoretische Studie bestätigte diese Voraussage mit der Ausnahme hochgespannter Moleküle, in denen wegen der geringen Größe des *Fermi*-Kontakt-Terms die Wechselwirkungen des Kernspins mit der Bahnbewegung und dem Spin der Elektronen erheblich an Gewicht gewinnen¹⁸⁾. $^1J(^{13}\text{C}-1, ^{13}\text{C}-3)$ in Bicyclobutan (**9**) wurde zu (-)5.6 Hz berechnet¹⁸⁾, kann aber wegen der Symmetrie des Moleküls nicht direkt gemessen werden. Am 1-Cyanbicyclo[1.1.0]butan, bei dem mit einer Störung

¹⁶⁾ G. L. Closs und R. B. Larabee, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 287.

¹⁷⁾ Vgl. S. Sternhell, *Quart. Rev.* (London) **23**, 236 (1969).

¹⁸⁾ J. M. Schulman und M. D. Newton, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6295 (1974).

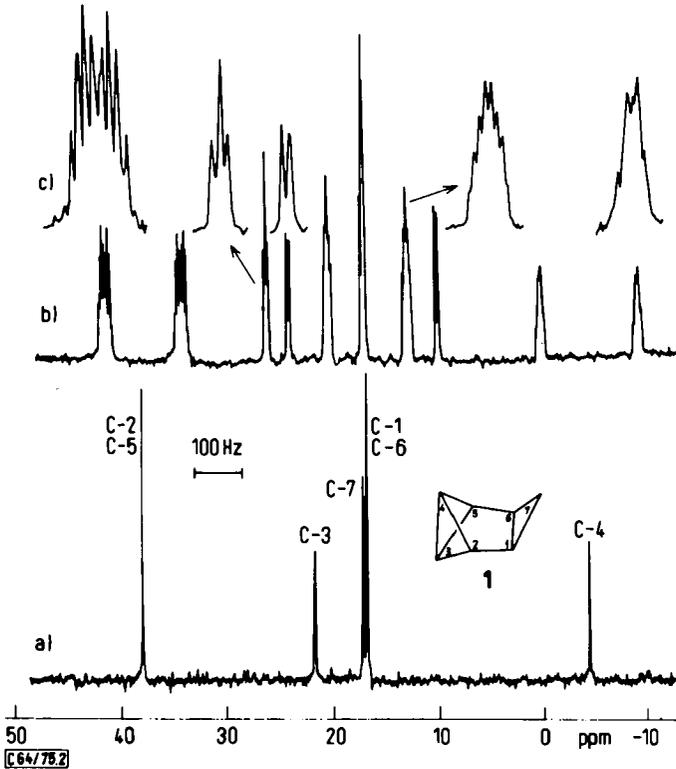


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetracyclo[4.1.0.0^{2.4}.0^{3.5}]heptan (**1**) bei 22.63 MHz in $[\text{D}_6]$ -Benzol: a) breitbandenkoppeltes Spektrum, b) protonengekoppeltes Spektrum, c) gedehnte Ausschnitte aus b, wobei die Spektrumamplitude nicht für alle Banden gleich ist

durch die Cyangruppe gerechnet werden muß, fand man 16 Hz¹⁹⁾. Wegen der Nicht-äquivalenz der Bicyclobutanbrückenköpfe C-3 und C-4 in **1** müßte ihre wechselseitige Kopplung aus den ^{13}C -Satelliten im breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum hervorgehen. C-4 zeigt eine Kopplungskonstante von 20.5 Hz, welche auch am Signal von C-2 auftritt und daher $^1J(^{13}\text{C}-2, ^{13}\text{C}-4)$ sein dürfte. Der vergleichbare Wert in **9** beträgt 21 Hz¹⁵⁾. Die nur noch schwach aufgelöste Feinstruktur am Fuß der Hauptbande von C-4 läßt allerdings die Aussage zu, daß $^1J(^{13}\text{C}-3, ^{13}\text{C}-4)$ höchstens 10 Hz groß ist. Weiterhin ergaben sich $^1J(^{13}\text{C}-2, ^{13}\text{C}-3)$ zu 20.5, $^1J(^{13}\text{C}-1, ^{13}\text{C}-2)$ zu 54, was die hohen s-Anteile in dieser Bindung anzeigt, und $^1J(^{13}\text{C}-1, ^{13}\text{C}-7)$ zu 17 Hz. Der letzte Wert ist nur um 1 Hz größer als $^1J(^{13}\text{C}-1, ^{13}\text{C}-5)$ im Bicyclopentan (**19**)¹⁵⁾.

Der Autor dankt Frau G. Brüntrup, Universität München, für die Mithilfe bei der Synthese einiger Substanzen, den Herren A. Schlosser und K.-H. Schmid, Universität München, für die großzügige Bereitstellung von Bicyclopentan, 1- und 2-Methyltricycloheptan bzw. Norcaran, Dr. B. L. Hawkins, Bruker Physik AG, Karlsruhe-Forchheim, und K. Aicher, Technische Universität München, für die Aufnahme der Spektren sowie Dr. W. Schmidt, Universität München, und J. Collins, Princeton University, für die Ausführung der Computerberechnungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die freundliche Förderung gedankt.

¹⁹⁾ M. Pomerantz und F. Hillenbrand, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5810 (1973); Tetrahedron **31**, 217 (1975).

Experimenteller Teil

Die Verbindungen **1**³⁾, **2**⁴⁾, **3**²⁰⁾, **6**³⁾, **8**²¹⁾, **14**²²⁾ und **18**²³⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. Als Lösungsmittel bei der Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren diente bei **1–6** und **8** [D₆]Benzol, dessen Absorption als Referenzsignal benutzt wurde. Zur Umrechnung auf die TMS-Skala verwendete man die Beziehung $\delta_{\text{cTMS}} = \delta_{\text{c[D}_6\text{]Benzol}} + 128.0$ ppm. Bei **14**, **16**, **18** und **19** war das Lösungsmittel [D]Chloroform mit internem TMS. Die Puls-Fourier-Transform-Spektren wurden an Bruker HX-90- und WH-90-Geräten bei 22.63 MHz gemessen, wobei die Reproduzierbarkeit der ¹³C-chemischen Verschiebungen 0.1 ppm und der ¹³C–H-Kopplungskonstanten 1 Hz beträgt.

²⁰⁾ W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merrit, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2019 (1961).

²¹⁾ M. Christl, Angew. Chem. **85**, 666 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 660 (1973).

²²⁾ H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4256 (1959).

²³⁾ A. J. Schipperijn und J. Lukas, Tetrahedron Lett. **1972**, 231.