

Notiz zum Vergleich von ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten einiger 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene

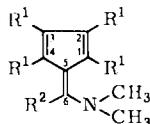
Fritz-Georg Fick und Klaus Hartke*

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 22. März 1976

Ähnlich wie die 6-Aminofulvene¹⁾ zeigen auch die 6-Amino-TCF (TCF = 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene) temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren, die als Folge intramolekularer Rotations-

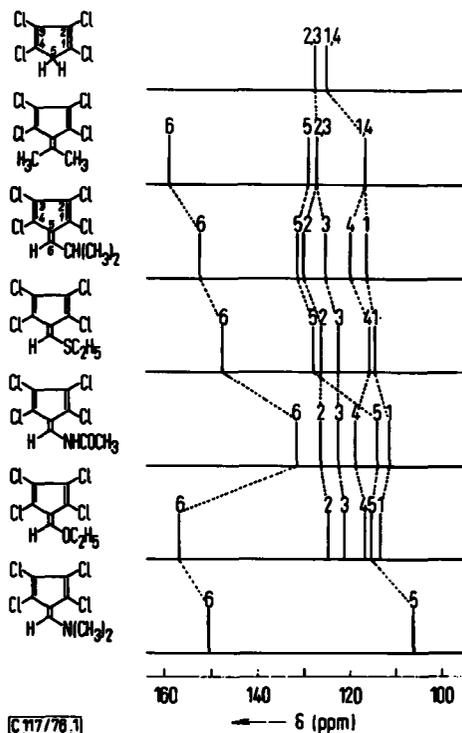
Tab.: Freie Aktivierungsenthalpien, Koaleszenztemperaturen und $\Delta\nu$ -Werte für die C(6)–N-Rotation in 6-Aminofulvenen



Verb.	R ¹	R ²	$\Delta\nu$ in Hz (Temp. °C)	T _c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/mol]	Lösungsmittel
1	Cl	H	4.9 ± 0.2 (–30)	–5.5 ± 2	14.3 ± 0.2	[D ₆]Aceton
2	Cl	CH ₃	2.3 ± 0.2 (–30)	3 ± 2	15.2 ± 0.2	[D ₆]Aceton
3	Cl	CH(CH ₃) ₂	4.0 ± 0.2 (–30)	4.5 ± 2	15.05 ± 0.2	[D ₆]Aceton
4	Cl	C ₆ H ₅	22 ± 0.5 (–10)	31 ± 2	15.4 ± 0.2	[D ₆]Aceton
5	Cl	Cl	14 ± 8 (–110)	–99 ± 5	8.8 ± 0.5	[D ₆]Aceton/ [D ₈]Toluol (1 : 1)
6	Cl	OCH ₃	3.5 ± 0.2 (–50)	–6 ± 2	14.5 ± 0.2	[D ₆]Aceton/ [D ₈]Toluol (1 : 1)
7	Cl	OC ₆ H ₅	4.2 ± 0.2 (–30)	±0 ± 2	14.8 ± 0.2	[D ₆]Aceton
8	Cl	N(CH ₃) ₂	1.6 ± 0.2 (10)	54 ± 3	19.3 ± 0.3	CHBr ₃
9	H	H			13.1 Lit. ^{1c)} 13.4 Lit. ^{1d)}	CDCl ₃ /C ₆ F ₆ (1 : 3) [D ₆]Aceton
10	H	CH ₃			10.7 Lit. ^{1e)}	CDCl ₃
11	H	C ₆ H ₅			11.8 Lit. ^{1e)}	CDCl ₃
12	H	N(CH ₃) ₂	100 ± 50 (–115)	–105 ± 10	8 ± 1	[D ₈]Toluol

¹⁾ ^{1a)} A. Mannschreck und U. Koelle, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 863. – ^{1b)} J. H. Crabtree und D. J. Bertelli, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5384 (1967). – ^{1c)} A. P. Downing, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 111. – ^{1d)} K. Hartke und G. Salamon, *Chem. Ber.* **103**, 133 und 147 (1970).

prozesse gedeutet werden. Dafür kommen gehinderte Rotationen um die Bindungen $\text{C}(6)-\text{C}(5)$, $\text{C}(6)-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{C}(6)-\text{R}^2$ in Frage. ^1H -NMR-Spektroskopisch lassen sich nur die beiden zuletzt genannten Fälle beobachten; entsprechende Meßdaten sind gemeinsam mit den ΔG_c^\ddagger -Werten einiger chlorfreier 6-Aminofulvene in der Tab. zusammengestellt.



[C 117/76.1]

Abb.: Schematische ^{13}C -NMR-Spektren [CDCl_3] der sp^2 -C-Atome einiger 1,2,3,4-Tetrachlorfulvene und Korrelation der chemischen Verschiebung (TMS, $\delta = 0.00$ ppm) mit 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien

Der Zweitsubstituent am C-6 der 6-Dimethylamino-TCF hat in der Mehrzahl der Fälle nur eine geringfügige Erhöhung des ΔG_c^\ddagger -Wertes (< 1 kcal/mol) im Vergleich mit der Grundsubstanz **1** zur Folge. Lediglich im Chlorderivat **5** ist dieser auf 8.8 kcal/mol stark erniedrigt und im Dimethylamino-Derivat **8** auf 19.3 kcal/mol drastisch erhöht. Wie bei Amiden und Thioamiden²⁾, so erniedrigt ein zweiter Substituent am C-6 des Fulvens die Rotationsbarriere der $\text{C}(6)-\text{N}$ -Bindung geringfügig, einmal durch sterische Behinderung der Planarität, was die Energie des Grundzustandes anhebt, zum anderen durch Konjugation, die den Doppelbindungscharakter der $\text{C}(6)-\text{N}$ -Bindung schwächen kann. Das wird aus den Beispielen **9**–**12** deutlich und ist auch als Ursache bei **5** anzusehen. Die Zunahme bei **8** gegenüber **3** und **12** muß sterisch und im +M-Effekt der zweiten Dimethylaminogruppe begründet sein.

²⁾ W. E. Stewart und T. H. Siddall III, Chem. Rev. **70**, 517 (1970).

Die ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte der TCF-Derivate (Abb.)³⁾ verhalten sich analog wie die der chlorfreien Fulvene nach Messungen von *von Philipsborn* und *Neuenschwander*⁴⁾. Wie dort tritt das Signal von C-6 stets bei tiefstem, das von C-1 bei höchstem Feld auf. Die chlorierten C-Atome sind an der geringen Intensität leicht erkennbar. Die Signale von C-1 und C-4 lassen sich außerdem nach *Anderson*⁵⁾ durch die Fernkopplung differenzieren, da $^3J_{\text{trans}} > ^3J_{\text{cis}}$ ist. Die Zuordnung von C-2 und C-3 ist unsicher. Diese Zuordnung stimmt in den ersten drei Fulvenen in der Abb. mit der von Lit.⁴⁾ überein. In den letzten drei Verbindungen bricht das Signal von C-5 zu hohem Feld aus, bei 6-Dimethylamino-TCF gar um 25.5 ppm. Offensichtlich reagiert das C-5-Signal am empfindlichsten auf den elektronischen Effekt des Heteroatoms an C-6.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Für allgemeine Angaben, Geräte und weitere spektroskopische Daten vgl. Lit.³⁾. Die Temperaturen im A-60-A-Spektrometer wurden durch den Linienabstand von Methanol oder Äthylenglycol mit den Formeln von *Günther*⁶⁾ bzw. *van Geet*⁷⁾ bestimmt. Die Ungenauigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, die bei sehr geringem Linienabstand im Verhältnis zur Halbwertsbreite der Signale auftritt, haben wir nach *Friebolin* und *Mannschreck* korrigiert⁸⁾. Ferner wurde berücksichtigt, daß bei unabhängiger Bewegung zweier identischer Molekülteile die mittlere Lebensdauer für einen Teil nur halb so groß ist⁹⁾. Die Tieftemperaturmessung von 12 führte an die Grenze der Leistungsfähigkeit des NMR-Gerätes und erklärt hier die größere Fehlergrenze. Die thermische Instabilität vieler 6-Amino-TCF hat leider die Aufnahme ihrer ^{13}C -NMR-Spektren unter den üblichen Bedingungen verhindert; auch beim 6-Dimethylamino-TCF reichte die Haltbarkeit nur zum Sichtbarwerden der C-5- und C-6-Signale aus.

³⁾ Die genauen Meßwerte für das 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien sind: $\delta = 47.0$ ppm ($^1J = 136.3$ Hz, C-5), 125.5 ($^2J = 7.8$ Hz, C-1 und C-4) sowie 128.0 (C-2 und C-3). Die Daten der übrigen Beispiele finden sich in den experimentellen Teilen von *F.-G. Fick* und *K. Hartke*, *Chem. Ber.* **109**, 3929 (1976) sowie **109**, 3939 (1976).

⁴⁾ *R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli* und *M. Neuenschwander*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 847 (1973).

⁵⁾ *J. E. Anderson*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4079.

⁶⁾ *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, S. 66, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

⁷⁾ *A. L. van Geet*, *Anal. Chem.* **40**, 2227 (1968).

⁸⁾ *A. Jaeschke, H. Muensch, H. G. Schmid, H. Friebolin* und *A. Mannschreck*, *J. Mol. Spectrosc.* **31**, 14 (1969).

⁹⁾ *H. Kessler* und *W. Rundel*, *Chem. Ber.* **101**, 3350 (1968).