

¹³C-NMR-Spektroskopie von Norbornanderivaten, I**Gerüstabhängige Verschiebungseffekte und ihre Nichtadditivität als Indikator für intramolekulare Wechselwirkungen**

Richard Bicker, Horst Kessler* und Gottfried Zimmermann

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.,
Chemiegebäude Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt am Main 50

Eingegangen am 27. Dezember 1977

Die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von 36 Norbornanderivaten mit *exo*- oder *endo*-Cyclopropanringen und/oder Doppelbindungen sowie unterschiedlicher Substitution in Position 7 (⁷CH₂, ⁷CHOH, ⁷C(OR)₂, ⁷C=O) werden beschrieben. Die Substituenteneffekte und die Einflüsse von Gerüstveränderungen auf die chemischen Verschiebungen sind in bestimmten Fällen nicht additiv. So findet man in der Reihe Kohlenwasserstoff – Alkohol – Acetal – Keton einen deutlichen Trend in den Effekten auf C-7. Die Abweichungen von der Additivität lassen Wechselwirkungen von Cyclopropanringen bzw. Doppelbindungen mit C-7 erkennen. Darüber hinaus können nichtadditive Verschiebungsänderungen von C-7 auch herangezogen werden, um Wechselwirkungen innerhalb des Cyclohexanringes (z. B. die Wechselwirkung zweier Doppelbindungen oder die einer Doppelbindung mit einem *exo*-Cyclopropanring) aufzudecken.

¹³C NMR Spectroscopy of Norbornane Derivatives, I**Chemical Shift Effects and their Nonadditivity as Evidence of Intramolecular Interactions**

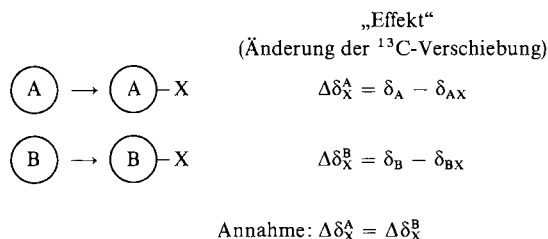
The ¹³C NMR chemical shifts of 36 norbornane derivatives are reported. The substances differ in the substitution of position 7 (⁷CH₂, ⁷CHOH, ⁷C(OR)₂, ⁷C=O) and include derivatives with *exo*- or *endo*-cyclopropane rings and/or double bonds. Significant deviations from additivity are observed in substituent effects and in effects of comparable changes in the molecular frame. The effects on C-7 of introducing a double bond and/or a three-membered ring change in a characteristic way in the order hydrocarbon – alcohol – acetal – ketone. The deviation from additivity indicates interactions of these molecular fragments with C-7. Furthermore the nonadditive increments of the C-7 chemical shifts can be used to find interactions within the cyclohexane ring (e. g. the interaction of two double bonds or of a double bond with an *exo*-cyclopropane ring).

Bei der Zuordnung von ¹³C-NMR-Signalen¹⁾ haben sich Inkremente zur Abschätzung der Substituenteneffekte auf die ¹³C-chemische Verschiebung – z. B. α-, β-, γ- und δ-Effekte²⁾ – als

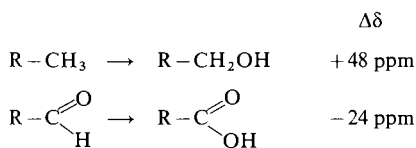
¹⁾ J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972; G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley Interscience, New York 1972; E. Breitmaier und W. Voelter, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1974; T. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell, ¹³C-Kernresonanzspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1973.

²⁾ N. K. Wilson und J. B. Stothers, Top. Stereochem. **8**, 1 (1975); G. E. Maciel, Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy (Herausg. G. C. Levy), Bd. 1, S. 53, Wiley Interscience, New York 1974.

besonders hilfreich erwiesen. Dabei geht man von der Voraussetzung aus, daß ein Substituent X im Molekül A den gleichen Einfluß auf die Verschiebung eines bestimmten C-Atoms ausübt wie im Molekül B.



Das Inkrementverfahren ist naturgemäß nur auf ähnliche Systeme bzw. nur dann anwendbar, wenn die Wechselwirkungen des Substituenten X mit A und mit B vergleichbar sind. Beispielsweise bewirkt eine OH-Gruppe in unverzweigten Aliphaten eine Tieffeldverschiebung des α -C-Signals von +48 ppm, während die Substitution eines Aldehydprotons durch eine OH-Gruppe eine Hochfeldverschiebung des C=O-Signals von -24 ppm ergibt¹⁾.



Die Wechselwirkung von Hydroxyl- und Carbonylgruppe, die für die Nichtadditivität des Substituenteneffektes verantwortlich ist, gehört zum Basiswissen der Chemie. Weit weniger offensichtlich sind elektronische Wechselwirkungen in Kohlenwasserstoffen, in denen eine direkte Konjugation nicht vorhanden ist.

Die bei uns im Verlauf der Synthese von 3,4-Homotropilidenen^{3,4)} angefallenen Norbornanderivate, die für die vorliegende Arbeit durch weitere Beispiele ergänzt wurden, sollten wegen der Starrheit des bicyclischen Systems zum Studium von Substituenteneffekten besonders geeignet sein. Beim Versuch der Aufstellung empirischer Substituentenparameter haben wir erhebliche Abweichungen von der Additivitätsvoraussetzung gefunden, die sich auf elektronische Wechselwirkungen zurückführen lassen.

Meßergebnisse

In den Tabellen 1–4 sind die ¹³C-NMR-Verschiebungen der von uns untersuchten Verbindungen zusammen mit einigen bereits in der Literatur beschriebenen Daten^{5–9)} aufgeführt.

Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale zu den entsprechenden C-Atomen gelingt durch Aufnahme von ¹H-breitband- und off-resonance-entkoppelten Spektren, Verwendung von Cr^{III}-acetylacetonat als Relaxationsreagenz, Verwendung von Yb(fod)₃ bzw. Eu(fod)₃ (fod: 1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionato) als Verschiebungsreagenzien sowie durch Inkrement-

³⁾ R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel und W. D. Stohrer, Chem. Ber. **108**, 2708 (1975); R. Bicker, H. Kessler und A. Steigel, ebenda **107**, 3053 (1974).

⁴⁾ R. Bicker, Dissertation, Univ. Frankfurt a. M. 1977.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen bi-, tri- und tetracyclischer Kohlenwasserstoffe mit dem Norbornangerüst (* = diese Arbeit)

	1 ⁵⁾	2 ^{6a)}	3 ⁵⁾	4 ^{7)*}	5 ^{7)*}	6 ^{6b)*}	7 ^{6b)*}	8 ^{6b)*}	9 ^{6b)*}	10 ⁸⁾	11 ^{8,9)}
C-1,4	38.1	41.8	50.9	42.4	41.4	35.9	35.9	35.2	37.2	22.9	29.7, 9.9
C-2,3	31.5	135.2	143.5	12.4	21.9	14.8	19.0	21.4	23.5	14.7	33.4, 9.9
C-5,6	31.5	24.6	143.5	130.5	141.1	30.0	19.0	12.4	27.2	14.7	9.9, 33.4
C-7	40.2	48.5	75.5	63.7	37.5	26.9	14.3	41.4	53.8	31.9	33.4
C-8				17.2	19.2	1.2	6.4	15.1	17.9		
C-9							6.4	1.9			

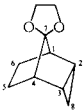

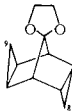
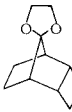


Tab. 2. ^{13}C -NMR-Verschiebungen bi-, tri- und tetracyclischer Acetale mit dem Norbornangerüst

	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C-1,4	37.6	44.6	53.7	38.0	38.1	45.1	37.5 ^{a)}	37.4	39.5
C-2,3	27.7	23.7	138.9	17.3	16.5	7.1	23.9 ^{a)}	15.9 ^{b)}	21.8
C-5,6	27.7	134.2	138.9	24.6	28.8	127.0	138.6	13.7 ^{b)}	21.8
C-7	114.6	119.5	132.8	124.6	109.8	129.0	114.5	117.8	104.8
C-8				13.0	6.2	11.1	16.0	11.9 ^{b)}	13.7
C-9								6.7 ^{b)}	13.7
OCH ₃	50.3	49.6	51.6	50.4	49.3	50.0	48.2	49.9	48.3
		52.4		51.2	49.5	51.8	50.3	49.6	

a) Zugeordnet aufgrund empirischer Korrelationen im Vergleich mit den anderen Verbindungen.

b) Zugeordnet durch Anwendung von Yb(fod)₃ als Lanthanoid-Verschiebungsreagenz (LSR). Für **19** ergeben sich folgende Verschiebungsänderungen [ppm/Moläquiv. LSR]: C-8 7.16; C-9 9.55; C-5 10.7; C-2 13.5; OCH₃ 13.8, 23.2; C-1 17.4; C-7 27.7.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Verschiebungen bi-, tri- und tetracyclischer Acetale (Ethylenketale) mit dem Norbornangerüst

						
	21	22	23	24	25	26
C-1,4	39.2	46.7	39.8	42.1	50.1	42.1
C-2,3	16.8	7.0	15.4	36.5	34.4	37.9
C-5,6	24.2	127.7	13.2	21.0 ^{a)}	133.6	11.3
C-7	129.6	134.6	122.7	122.1	128.3	117.2
C-8	12.1	12.7	11.2	19.0 ^{a)}	20.6	19.4
C-9			6.2	19.0 ^{a)}	20.6	19.4
C-10						5.4
OCH ₂	64.9	64.5	65.6	64.2	64.6	62.0
	64.2	64.4	61.6		64.2	65.0

^{a)} Zugeordnet durch Anwendung von Yb(fod)₃ als Lanthanoid-Verschiebungsreagenz (LSR). Für **24** ergeben sich folgende Verschiebungsänderungen [ppm/Moläquiv. LSR]: C-8 6.25; C-5 13.8; C-2 14.8; C-1 18.9; OCH₂ 21.0; C-7 29.6.

rechnungen. Eigene Messungen sind in CDCl₃ als Lösungsmittel mit TMS als innerem Standard durchgeführt. Einige Literaturwerte wurden auf TMS als Nullpunkt der δ -Skala umgerechnet. Bei der Numerierung der C-Atome wurde z. T. entgegen den Nomenklaturregeln auf eine einheitliche Bezifferung der Molekülgerüste Wert gelegt. Die Spitze des Norbornansystems hat so jeweils die Nummer 7.

Diskussion des Einflusses von Gerüstveränderungen

Aus den folgenden Korrelationsdiagrammen läßt sich der Einfluß von Gerüstveränderungen, z. B. Einführung einer Doppelbindung, eines *endo*- oder *exo*-ständigen Cyclopropanringes usw., auf die ^{13}C -NMR-Verschiebung im Norbornansystem ablesen.

a) Gerüstveränderungen in Kohlenwasserstoffen mit Norbornanstruktur

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, wird das ^{13}C -NMR-Signal von C-7 durch Einführung einer Doppelbindung in Norbornan (**1**) um +8.3 ppm nach tiefem Feld verschoben, während eine weitere Doppelbindung das Signal von C-7 nochmals um +27.0 ppm verschiebt. Die extreme Tieffeldlage eines aliphatischen C-Atoms bei 75.7 ppm im Norbornadien

⁵⁾ E. Lippmaa, T. Pekk, N. A. Belikova, A. A. Bobyleva, A. N. Kalinichenko, M. D. Ordubadi und A. F. Platé, *Org. Magn. Reson.* **8**, 74 (1976); H. Dorn, Dissertation, Univ. Santa Barbara 1974.











⁶⁾ ^{6a)} J. B. Stothers, C. T. Tan und K. C. Teo, *Can. J. Chem.* **51**, 277 (1973). – ^{6b)} Während der Abfassung dieses Manuskriptes wurde unabhängig von unseren Messungen⁴⁾ über die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **6–9** berichtet: A. K. Cheng und J. B. Stothers, *Org. Magn. Reson.* **9**, 355 (1977).

⁷⁾ K. Tori, M. Ueyama, T. Tsuji, H. Matsumura, H. Tanida, H. Iwamura, K. Kushida, T. Nishida und S. Satoh, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 327.

⁸⁾ J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7107 (1970).

⁹⁾ E. Lippmaa, T. Pekk und J. Paasivirta, *Org. Magn. Reson.* **5**, 277 (1973).

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von 7-Alkoholen mit dem Norbornengerüst (* = diese Arbeit)

										
	27⁵⁾*	28*	29⁵⁾*	30⁶⁾*	31*	32*	33*	34*	35*	36⁹⁾
C-1,4	40.4	45.6	56.1	46.9	39.9	40.0	39.7	47.0	28.9	25.7, 16.0
C-2,3	26.5	21.3	139.1 ^{a)}	9.7	19.8	15.6	20.1 ^{b)}	22.3	14.9 ^{a)}	19.5, 10.7
C-5,6	27.0	134.5	138.0 ^{a)}	128.8	24.0	24.0 ^{a)}	20.6 ^{b)}	139.8	15.6 ^{a)}	13.3, 20.7
C-7	79.5	82.5	102.4	97.2	86.6	86.6	68.6	80.7	79.3	77.1
C-8				9.1	19.2	17.3 ^{a)}	12.1	23.1		
C-9							8.1			

^{a)} Zugeordnet durch Anwendung von Yb(fod)₃ als Lanthanoid-Verschiebungsreagenz (LSR). Für **29** ergeben sich folgende Verschiebungsänderungen [ppm/Moläquiv. LSR]: C-5 8.0; C-2 14.3; C-1 16.7; C-7 38.0. Weitere relative Verschiebungsänderungen [10^{-2} ppm/mg LSR]: **30**: C-8 2.0; C-5 5.7; C-2 10.7; C-1 12.1; C-7 29.0. **32**: C-2 3.1; C-8 5.6; C-5 5.9; C-1 7.2; C-7 15.9. **35**: C-5 0.64; C-2 2.2; C-1 3.6; C-7 6.4.

^{b)} Zuordnung nicht gesichert.

– die ^{13}C -NMR-Verschiebung von C-4 im Cyclopenten beträgt $22.1\text{ ppm}^{1)}$ – charakterisiert die speziellen Bindungsverhältnisse im Norbornansystem, erwartet man doch bei Einführung einer Doppelbindung in β,γ -Position zu einem betrachteten C-Atom normalerweise eine schwache Hochfeldverschiebung von -2 bis $-4\text{ ppm}^{1)}$. Diese durch den „Homoallyleffekt“ einer Doppelbindung verursachte charakteristische Hochfeldverschiebung wird in **2** auch beobachtet: das ^{13}C -NMR-Signal für C-5 ist gegenüber dem entsprechenden Signal in **1** um -6.9 ppm zu hohem Feld verschoben.

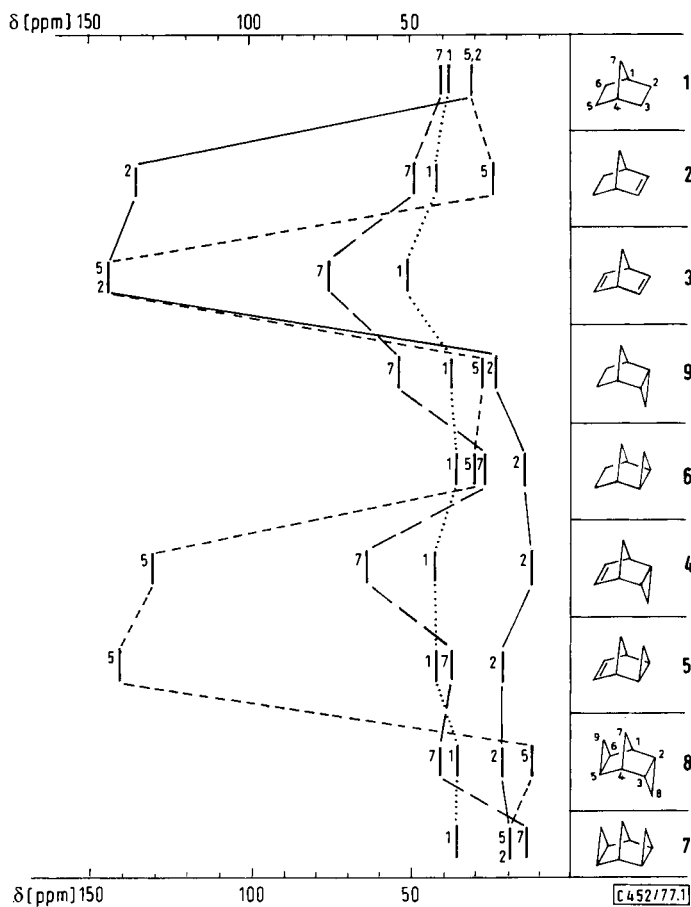


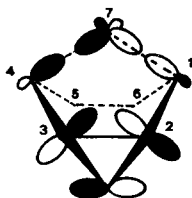
Abb. 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Kohlenwasserstoffen mit einem Norbornangerüst in Abhängigkeit von der Molekülstruktur

Die beschriebene markante Tieffeldverschiebung für C-7 kann nicht auf eine Veränderung des Bindungswinkels zurückgeführt werden, da Röntgenstrukturuntersuchungen an kristallinen Derivaten von **1**, **2** und **3** nur einen geringfügigen Unterschied für den Winkel an der Brückenspitze des Norbornangerüsts ergaben¹⁰⁾. Dies steht auch mit den gemess-

¹⁰⁾ C. Altona und M. Sundaraligam, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1806 (1972).

senen ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten in Einklang, die in den drei Kohlenwasserstoffen an C-7 mit 130 bzw. 136 Hz¹¹⁾ für aliphatische C-Atome normale Werte besitzen¹⁾. Da ^{13}C - ^1H -Kopplungen empfindlich auf Spannungsänderungen reagieren, kann die beobachtete Tieffeldverschiebung bei Einführung von Doppelbindungen also auch nicht durch eine erhöhte Ringspannung erklärt werden. Offensichtlich sind hier die weiter unten ausführlicher diskutierten Wechselwirkungen zwischen σ - und π -Orbitalen, die sich auch in den Photoelektronenspektren von **1**, **2** und **3** äußern¹²⁾, für den beobachteten Effekt verantwortlich.

Bei Einführung eines *endo*-Cyclopropanrings in das Norbornangerüst **1** wird die ^{13}C -Resonanz von C-7 um +13.6 ppm verschoben und erscheint bei 53.8 ppm in **9**. Dieser Effekt ist größer als bei Einführung einer Doppelbindung, da ein *endo*-Cyclopropanring in stärkerem Maße als eine Doppelbindung in Norbornansystemen mit C-7 wechselwirkt. Dies gilt gleichermaßen für die durch die Bindungen vermittelte Acceptor-eigenschaft des Cyclopropanrings (s. Bild) und für dessen durch den Raum erfolgende Donorwechselwirkung mit freien p-Orbitalen an C-7 (vgl. hierzu die relativen Solvolysengeschwindigkeiten der entsprechenden Derivate von **2** und **9**¹³⁾ sowie eine MO-theoretische Untersuchung¹⁴⁾ und unsere nachfolgende Arbeit¹⁵⁾).



Steht kein Acceptor-p-Orbital an C-7 zur Verfügung, so läßt sich der Einfluß eines *endo*-ständigen Dreiringes auf die Acceptorwirkung seines antisymmetrischen, unbesetzten Walsh-Orbitals mit den obersten besetzten Orbitalen der 1,7- und 4,7-Bindung zurückführen. Die Walsh-Orbitale an C-2 und C-3 stehen praktisch parallel zu den von C-7 ausgehenden C-C-Bindungen, so daß die geometrischen Voraussetzungen für eine symmetriegerechte Überlappung gegeben sind. Die Einführung eines *endo*-Dreiringes verringert also die Elektronendichte an C-7¹⁶⁾. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Kohlenwasserstoffe ergibt für diese Position bei Einführung eines *endo*-Dreiringes eine durchschnittliche Tieffeldverschiebung von $+14.4 \pm 0.8$ ppm.

Die Einführung eines *exo*-Dreiringes in Kohlenwasserstoffe mit Norbornanstruktur bewirkt eine Hochfeldverschiebung von durchschnittlich -12.3 ± 1.3 ppm. Dieser Befund könnte im Einklang mit Untersuchungen von Christl¹⁶⁾ an homologen Benzvalenderivaten als γ -Effekt der *exo*-Cyclopropanring-Spitze auf C-7 interpretiert werden. Der geringe Abstand der C-Atome 7 und 8, wie er sich röntgenographisch am Derivat von **6** ergibt¹⁷⁾, würde mit dem sehr großen „sterischen“ γ -Effekt übereinstimmen. Wie vor-

¹¹⁾ K. Tori, T. Tsushima, H. Tanida, K. Kushida und S. Satoh, *J. Org. Magn. Reson.* **6**, 324 (1974).

¹²⁾ P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H. D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1072 (1972).

¹³⁾ J. Haywood-Farmer, *Chem. Rev.* **74**, 315 (1974).

¹⁴⁾ R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3819.

¹⁵⁾ R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel und G. Zimmermann, *Chem. Ber.* **111**, 3215 (1978), nachstehend.

¹⁶⁾ M. Christl, *Chem. Ber.* **108**, 2781 (1975).

¹⁷⁾ A. C. MacDonald und J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **18**, 243 (1965).

sichtig man allerdings bei der Interpretation von γ -Effekten sein muß, wenn man sich nur auf sterische Wechselwirkungen beschränkt, zeigt z. B. die C-7-Verschiebung in den Verbindungen **31** bzw. **32** (Tab. 4), in denen im Vergleich zu **27** sogar eine Tieffeldverschiebung von +7.1 ppm gefunden wird, obwohl hier die gleichen Argumente wie für das Paar **6** und **1** gelten.

Auch die ¹³C-NMR-Resonanzen der anderen C-Atome des Norbornans (**1**) werden durch die Einführung von Doppelbindungen und Dreiringen in charakteristischer Weise beeinflusst. Das Signal von C-5 wird durch einen *endo*-Cyclopropanring ebenso wie durch eine Doppelbindung zu hohem Feld verschoben (−4.3 ppm, **1** → **9**); ein Cyclopropanring in *exo*-Stellung beeinflusst dagegen das C-5-Signal nur wenig (−1.5 ppm, **1** → **6**). Allerdings wird das Signal eines vinyllischen C-Atoms durch einen *exo*-Cyclopropanring oder eine Doppelbindung in der gleichen Position beträchtlich zu tiefem Feld verschoben (+5.9 ppm, **2** → **5**; +8.3 ppm, **2** → **3**).

Diese zunächst unerwartete Nichtadditivität der Effekte, auf die wir weiter unten noch näher eingehen, kann sicherlich auf die große Orbitalwechselwirkung zwischen den beiden π -Systemen in **3** bzw. zwischen der Doppelbindung und den Walsh-Orbitalen des *exo*-Cyclopropanringes in **5** zurückgeführt werden, die sich auch in den Photoelektronenspektren von **3** und **5** äußert¹².

Die gleichen Argumente können auch zur Erklärung der auffälligen Verschiebungsunterschiede für C-2 in **4** und **5** herangezogen werden: Durch Einführung der Doppelbindung in **6** wird das C-2-Signal um +7.1 ppm, in **9** um −11.1 ppm verschoben.

b) Gerüstveränderungen in 7,7-Dialkoxynorbornanen

In Abb. 2 sind die Veränderungen der ¹³C-NMR-Verschiebungen der C-Atome 1, 2, 5 und 7 einiger Norbornanon-acetale dargestellt. Auffallend ist, daß die bei den Kohlenwasserstoffen beobachteten Verschiebungsänderungen des C-7-Signals in Abhängigkeit von Gerüstvariationen in gleicher Weise auftreten, wobei die Effekte aber weniger stark ausgeprägt sind. So wird das ¹³C-NMR-Signal von C-7 in **12** durch Einführung einer Doppelbindung nur um +4.9 ppm verschoben (**12** → **13**), bei Einführung von zwei Doppelbindungen (**12** → **14**) insgesamt um +18.2 ppm. Die jeweiligen Verschiebungsänderungen sind damit etwas mehr als halb so groß wie in den Kohlenwasserstoffen. Auch hier ist wieder die von einem *endo*-Dreiring verursachte Tieffeldverschiebung für das ¹³C-NMR-Signal von C-7 (+10.0 ppm, **12** → **15**) stärker ausgeprägt als bei Einführung einer Doppelbindung (+4.9 ppm).

Die ¹³C-NMR-Verschiebungen der Ethylenacetale sind in Tab. 3 erfaßt. Das ¹³C-NMR-Signal für C-7 in **21**, **22** und **23** ist gegenüber dem entsprechenden Signal der Dimethylacetale **15**, **17** und **19** um durchschnittlich +5.0 ppm verschoben. Die Signale der Dioxolan-CH₂-Gruppen sind etwa +14.0 ppm zu tieferem Feld verschoben als die der Methylgruppen der Dimethylacetale, verursacht durch den α -Effekt der jeweils benachbarten CH₂-Gruppe. Ansonsten verhalten sich die ¹³C-NMR-Verschiebungen wie die der entsprechenden Dimethylacetale.

Bei den Verbindungen **24**–**26** mit *endo*-Vierring ist das ¹³C-NMR-Signal für C-7 um −5 bis −7 ppm zu höherem Feld im Vergleich zu den entsprechenden Ethylenacetalen **21**–**23** mit *endo*-Dreiring verschoben. Letzterer scheint also in stärkerem Maße zu einer Wechselwirkung mit C-7 des Norbornangerüsts befähigt zu sein als ein *endo*-Vier-

ring. Gleiche Resultate werden durch den Vergleich der relativen Solvolysegeschwindigkeiten entsprechender, in Position 7 substituierter Derivate¹³⁾ sowie durch den Vergleich der relativen Decarbonylierungsgeschwindigkeiten entsprechender Ketone¹⁸⁾ erhalten. Die chemischen Verschiebungen der C-Atome 1, 2 und 5 in den Acetalen unterliegen bei Gerüstvariation vergleichbaren Änderungen wie in den Kohlenwasserstoffen.

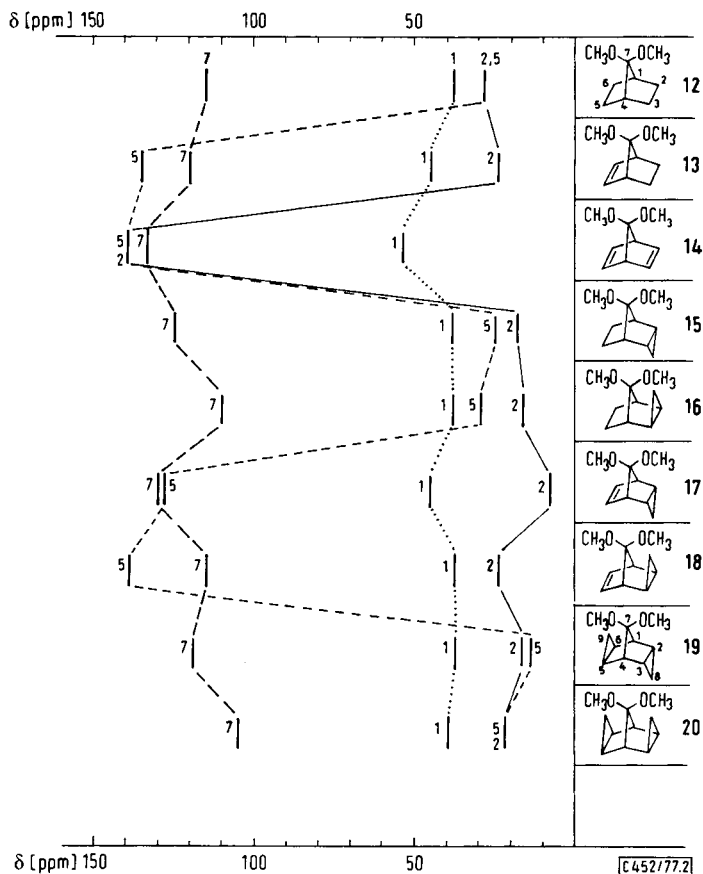


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Acetalen mit einem Norbornangerüst in Abhängigkeit von der Molekülstruktur

c) Gerüstveränderungen in 7-Norbornanolderivaten

In Abb. 3 sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der in Tab. 4 aufgeführten Alkohole zusammengestellt. Die für die Kohlenwasserstoffe ausführlich diskutierten Verschiebungsänderungen bei Einführung von Dreiringen oder Doppelbindungen in das Norbornangerüst (siehe oben) sind auch hier zu beobachten; dennoch soll auf einige Abweichungen besonders hingewiesen werden. Durch Einführung einer Doppelbindung wird das Signal

¹⁸⁾ M. Sakai, Tetrahedron Lett. 1973, 2297.

von C-7 nur schwach (+3.0 ppm, **27** → **28**), durch zwei Doppelbindungen aber stark (+22.9 ppm, **27** → **29**) nach tiefem Feld verschoben. Hierbei liegt der durch zwei Doppelbindungen verursachte Effekt (+22.9 ppm) zwischen den entsprechenden Werten der Kohlenwasserstoffe (+35.3 ppm) und der Acetale (+18.2 ppm). Ähnliche Verhältnisse für die ^{13}C -NMR-Verschiebung von C-7 findet man auch bei den tricyclischen Molekülen mit Doppelbindung und *endo*-Dreiring. Hier beträgt die Verschiebungsänderung bei den Kohlenwasserstoffen +23.5 ppm (**1** → **4**), bei den Alkoholen +17.7 ppm (**27** → **30**) und bei den Acetalen +14.4 ppm (**12** → **17**). Offensichtlich wird die Einwirkung von Doppelbindung und *endo*-Dreiring auf die ^{13}C -NMR-Verschiebung von C-7 mit zunehmender Entschirmung durch andere Effekte in zunehmendem Maße kompensiert. Dieser Trend setzt sich bei den entsprechenden Ketonen fort ¹⁵⁾.

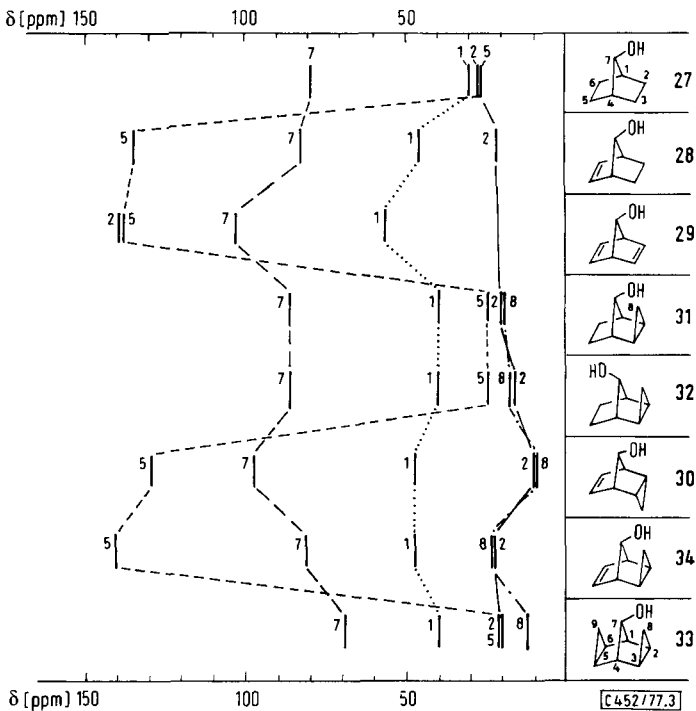


Abb. 3. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Alkoholen mit einem Norbornangerüst in Abhängigkeit von der Molekülstruktur

Nichtadditivität von Substituenteneffekten zum Nachweis intramolekularer Wechselwirkungen

Untersucht man die α -Effekte bei Substitution durch eine OH- bzw. zwei OCH_3 -Gruppen in Position C-7 der Norbornanderivate, wie sie sich durch Quervergleich der analogen Verbindungen in den Tabellen 1, 2 und 4 ergeben, so stellt man erhebliche Unterschiede fest. Der α -Effekt einer Hydroxylgruppe entspricht beispielsweise im Norbornan mit +39.3 ppm demjenigen in Cyclohexan (+42.4 ppm), ist jedoch im Norbornadien

mit +26,9 ppm um mehr als 12 ppm geringer. Wir sehen in dieser ungewöhnlich großen Abweichung ein Anzeichen für eine Wechselwirkung der antbindenden Orbitale der Doppelbindungen mit den Orbitalen an C-7.

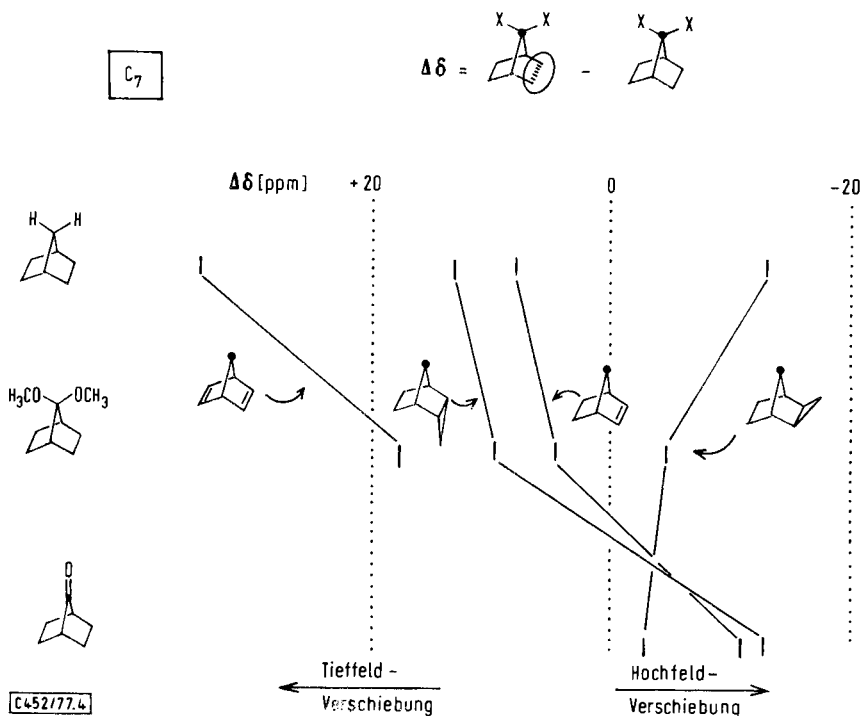


Abb. 4. Effekte der Gerüstveränderung auf die ^{13}C -NMR-Verschiebung von C-7 in Norbornansystemen ($\Delta\delta$)

Besonders deutlich werden diese Effekte, wenn man den Einfluß der Gerüstveränderung auf die Signal-Verschiebung von C-7 in Norbornanen, Norbornanon-acetalen und Norbornanononen vergleicht (Abb. 4). Die schon angesprochene Abschwächung der von einem *endo*-Dreiring oder einer Doppelbindung auf das Signal von C-7 verursachten Tieffeldverschiebung in der Reihenfolge Kohlenwasserstoff, Alkohol, Acetal findet also bei den entsprechenden Ketonen ihren Höhepunkt: das ^{13}CO -NMR-Signal wird sogar nach hohem Feld verschoben. Offensichtlich wird mit zunehmender Akzeptoreigenschaft von C-7 die homokonjugative Wechselwirkung der p-Orbitale der Doppelbindung bzw. der Walsh-Orbitale des *endo*-Dreirings mit C-7 verstärkt und bewirkt schließlich bei den Ketonen die beobachtete Hochfeldverschiebung. Die Nichtadditivität der Einflüsse von Gerüstveränderungen kann somit, ebenso wie die abweichenden α -Effekte an C-7, als Kriterium für eine Wechselwirkung des Gerüsts mit Orbitalen an C-7 angesehen werden.

Darüber hinaus äußern sich Wechselwirkungen innerhalb des Cyclohexanringes ebenfalls an C-7. Hierzu haben wir in Norbornansystemen, die schon eine Doppelbindung oder einen *exo*-Dreiring enthalten, die Verschiebungseffekte auf das Signal von C-7 beim

Einführen eines Dreirings oder einer Doppelbindung in den verschiedenen Substanzklassen verglichen (Abb. 5).

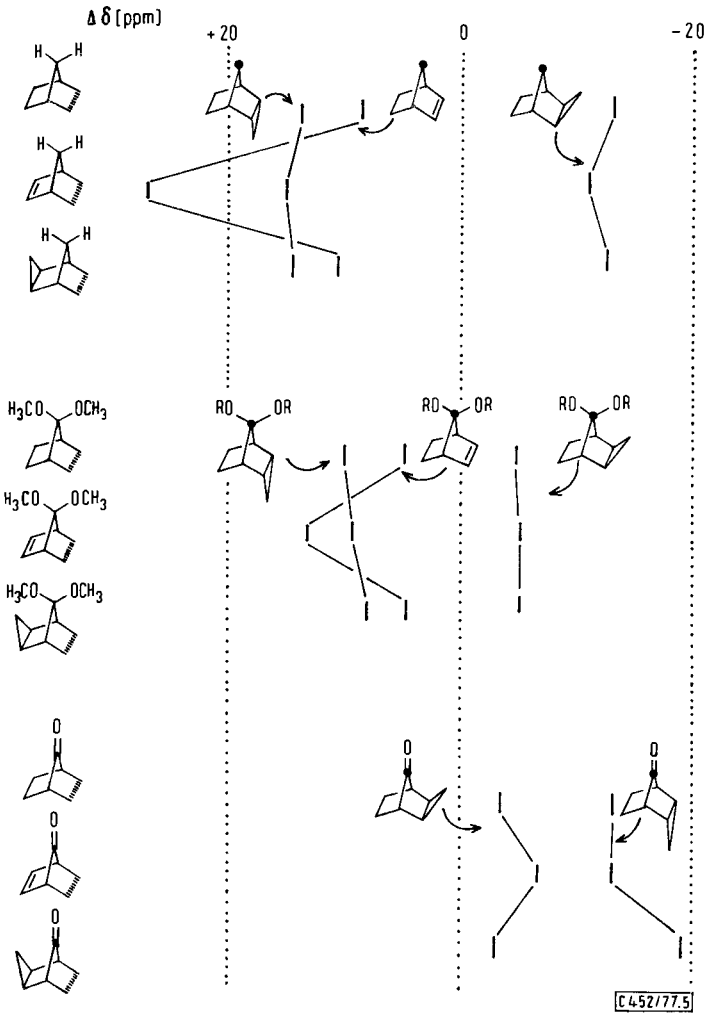


Abb. 5. Einfluß einer schon vorhandenen Doppelbindung oder eines *exo*-Cyclopropanringes auf die ^{13}C -NMR-Verschiebung von C-7 ($\Delta\delta$) bei weiterer Gerüständerung

Die Einführung eines *endo*-Cyclopropanringes führt für die CH_2 -Gruppe in Position 7 des Norbornansystems generell zu einer Tieffeldverschiebung von ca. 13,6 ppm, unabhängig davon, ob das System schon eine Doppelbindung oder einen *exo*-Cyclopropanring enthält. Eine Wechselwirkung zwischen Doppelbindung oder *exo*-Dreiring mit dem *endo*-Dreiring ist also nicht erkennbar. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei Einführung einer Doppelbindung. Aus Abb. 5 ist ersichtlich, daß eine schon vorhandene

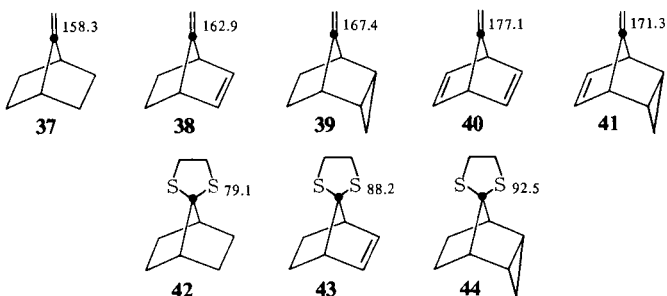
Doppelbindung bei Einführung einer weiteren den Effekt erheblich verstärkt. Wir führen diese Abweichung, die in abgeschwächtem Maße auch bei den Acetalen beobachtet wird, auf die aus der Photoelektronenspektroskopie bereits bekannte¹²⁾ „through-space“-Wechselwirkung der beiden Doppelbindungen im Norbornadien zurück.

Eindeutig, wenngleich nicht so drastisch wie im eben besprochenen Fall, schlägt sich auch die Wechselwirkung eines *exo*-Cyclopropanringes mit der Doppelbindung¹²⁾ in den Verschiebungswerten nieder. So ist bei bereits vorhandener Doppelbindung die Verschiebungsänderung von C-7 bei Einführung eines *exo*-Cyclopropanringes in den Kohlenwasserstoffen geringer und in den Ketonen größer als in den Grundkörpern.

Die zu erwartende schwache „through-space“-Wechselwirkung der Walsh-Orbitale zweier *exo*-Cyclopropanringe ist, wie aus Abb. 5 ersichtlich, anhand der ¹³C-NMR-Spektren nicht feststellbar. Photoelektronenspektroskopische Arbeiten in dieser Richtung liegen unseres Wissens noch nicht vor. Ebenfalls lassen präparative Befunde¹⁹⁾ keine Wechselwirkung zweier *exo*-Cyclopropanringe erkennen.

Überraschend und im Rahmen der hier diskutierten Gesichtspunkte unerklärlich ist die Abweichung von der erwarteten Verschiebungsänderung von C-7 bei zwei Dreiringen in *exo*- und *endo*-Stellung, die sich in den Norbornanonon andeutet (Abb. 5).

Die Ergebnisse von Hoffmann und Kurz^{20, 21)} an 7-Methylnorbornan-Derivaten lassen ganz analoge Trends erkennen. So äußert sich die Einführung eines *endo*-Cyclopropanringes in einer Tieffeldverschiebung des Signals von C-7 um +9.1 ppm (37 → 39); eine Doppelbindung verschiebt das Signal um +4.6 ppm (37 → 38), während zwei Doppelbindungen eine Verschiebung um +18.8 ppm zu tiefem Feld bewirken (37 → 40). Auch die wegen der fehlenden Wechselwirkung im Cyclohexanring erwartete Additivität der Inkremente bei Einführung von Doppelbindung und *endo*-Cyclopropanring wird gefunden (37 → 41). Die empirischen Verschiebungsinkremente ordnen sich in ihrer Größe zwischen die der Acetale und Ketone ein. Offenbar wird die starke Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung als Folge der „through-space“-Wechselwirkung²⁰⁾ z. T. durch die „through-bond“-Wechselwirkung wieder kompensiert.



Die C-7-Verschiebungen von Thioacetalen²¹⁾ ordnen sich ebenfalls in die Trends der Abb. 4 ein. Hiernach stehen die Thioacetale mit einer Tieffeldverschiebung von +9.1 ppm für die Doppelbindung (42 → 43) und +13.4 ppm für den *endo*-Cyclopropanring (42 → 44) den Kohlenwasserstoffen nahe.

¹⁹⁾ H. C. Volger, H. Hogeveen und M. M. P. Gaasbeek, J. Am. Chem. Soc. **91**, 218 (1969).

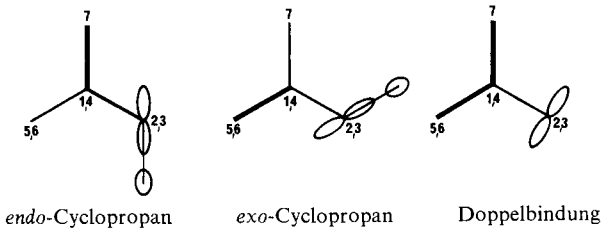
²⁰⁾ R. W. Hoffmann und H. Kurz, Chem. Ber. **108**, 119 (1975).

²¹⁾ R. W. Hoffmann, persönliche Mitteilung.

Die Beeinflussung der ^{13}C -NMR-Verschiebung der Signale von C-7 im Norbornansystem folgt charakteristischen Gesetzmäßigkeiten, die von der Elektronegativität des Kohlenstoffatoms 7 abhängen. Die Kenntnis dieser Effekte erlaubt nun eine bessere Abschätzung der chemischen Verschiebung von C-7. Vorsicht ist jedoch bei der Übertragung von Verschiebungseffekten auf ähnliche Norbornanverbindungen geboten, wenn im Cyclohexanring Orbitalwechselwirkungen möglich sind.

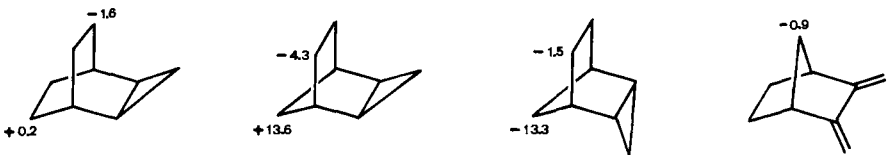
Schlußbemerkung

Die Erklärung der unterschiedlichen Einflüsse von *exo*- und *endo*-Dreiring bzw. Doppelbindung wird durch die Richtung der Walsh-Orbitale bzw. π -Orbitale der Doppelbindung geliefert. Sieht man in Richtung der Brückenkopfatome auf das Norbornansystem, so kann ein *endo*-Cyclopropanring über die Bindungen und durch den Raum nur



mit C-7, ein *exo*-Cyclopropanring nur mit C-5 und C-6 in Wechselwirkung treten, während eine Doppelbindung in beiden Richtungen gleichermaßen wechselwirken kann. Voraussetzung ist natürlich, daß geeignete Donor- oder Acceptororbitale an den betrachteten Zentren zur Verfügung stehen.

In diesem Zusammenhang muß man auch die geringen Einflüsse²²⁾ von Doppelbindungen und/oder Cyclopropanringen auf die Ethylenbrücke in Bicyclo[2.2.2]octanen²³⁾ sehen:



Substituenteneffekte $\Delta\delta$ bei Einführung von Dreiringen in Bicyclen

Diese Gegenüberstellung zeigt, daß eine Brücke von zwei gesättigten C-Atomen wegen des Fehlens geeigneter Orbitale nicht in gleicher Weise wie die Methylenbrücke mit dem antibindenden, antisymmetrischen Orbital eines Dreiringes bzw. einer Doppelbindung in Wechselwirkung treten kann. Aus dieser Sicht ist es nicht überraschend, daß beim

²²⁾ Lediglich der (relativ geringe) sterische Einfluß des *syn*-ständigen Cyclopropanringes drückt sich in einer Hochfeldverschiebung von -1.6 ppm aus²³⁾.

²³⁾ T. Pehk, E. T. Lippmaa, I. M. Sokolowa, N. S. Worobjewa, E. S. Gerwitz, A. Bobilewa, A. N. Kalinitschenko und N. A. Belikowa, Zh. Org. Khim. **12**, 1201 (1976), und dort zitierte Literatur [Chem. Abstr. **85**, 142175q (1976)].

Einführen von zwei Methylengruppen in 2- und 3-Stellung in das Norbornansystem die Verschiebung des C-7-Signals ebenfalls kaum beeinflusst wird²⁴⁾, weil das symmetrische LUMO nicht mit dem relativ hochliegenden²⁵⁾ antisymmetrischen Methylenorbital wechselwirkt.

Herrn Dr. A. Steigel, Universität Düsseldorf, danken wir für orientierende Synthesen und ¹³C-Messungen. Herrn Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Universität Marburg, sind wir für die Mitteilung seiner Ergebnisse und für Diskussionsbeiträge zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden an einem HX 90/4-15"-Gerät der Firma Bruker-Physik, Karlsruhe, unter den bereits früher mitgeteilten Bedingungen²⁷⁾ durchgeführt.

²⁴⁾ D. Quarroz, J.-M. Sonney, A. Chollet, A. Florey und P. Vogel, *Org. Magn. Reson.* **9**, 611 (1977).

²⁵⁾ Die Methylenbrücke verhält sich im Norbornan ähnlich wie in einem Dreiring. Dies zeigt sich besonders klar auch bei den 7-Azanorbornan-Derivaten, in denen die Barriere der N-Inversion in N-Chlor- und N-Methylverbindungen deutlich höher als üblich liegt²⁶⁾.

²⁶⁾ J. B. Lambert, *Top. Stereochem.* **6**, 19 (1971).

²⁷⁾ H. Kessler und G. Zimmermann, *Chem. Ber.* **110**, 2306 (1977).