

¹³C-NMR-Spektroskopie von Norbornanderivaten, II¹⁾**Einfluß homokonjugativer Wechselwirkungen auf die Carbonylverschiebung in Norbornanonsystemen**

Richard Bicker, Horst Kessler*, Alois Steigel*) 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

Es wird über die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von Norbornanonderivaten mit *exo*- oder *endo*-Cyclopropanringen, *endo*-Cyclobutanringen und/oder Doppelbindungen berichtet. Die gekreuzte Konjugation von Carbonylgruppe und Doppelbindung verursacht eine relativ starke Hochfeldverschiebung der Signale von C-7 und eine geringere der olefinischen C-Atome. Aus dieser Sicht verhalten sich die Carbonylverbindungen ähnlich wie die nichtklassischen 7-Norbornyl-Kationen. Die ¹³CO-Verschiebung wird mit anderen molekularen Eigenschaften in Beziehung gesetzt: Solvolysesgeschwindigkeit von 7-Norbornylderivaten, Decarboxylierungsgeschwindigkeiten, n, π^* -Anregungsenergien und Photoelektronenspektren.

¹³C NMR Spectroscopy of Norbornane Derivatives, II¹⁾**The Influence of Homoconjugative Interactions on the Carbonyl Chemical Shifts in Norbornanones**

The ¹³C NMR chemical shifts of several norbornanone derivatives with *exo*- or *endo*-cyclopropane rings, *endo*-cyclobutane rings, and/or double bonds are reported. The effects of cross conjugation of the carbonyl group with a double bond results in a significant upfield shift of the signals of C-7 (large) and of the olefinic carbon atoms (small). In this regard the carbonyl compounds are closely related to nonclassical 7-norbornyl cations. The ¹³CO shifts are discussed in relation to other molecular properties: rates of solvolysis of 7-substituted norbornane derivatives, decarboxylation rates, n, π^* excitation energies, and photoelectron spectra.

Die ¹³C-NMR-Verschiebung der Carbonylgruppe organischer Moleküle variiert in einem Bereich von ca. 100 ppm²⁾ und kann mit großem Erfolg zur Synthesekontrolle und Strukturbestimmung herangezogen werden. Sie reagiert auch noch dann auf Strukturveränderungen bzw. konjugative und homokonjugative Wechselwirkungen, wenn andere spektroskopische Methoden versagen. So liegt die IR-Valenzschwingungsbande der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Ketone mit einem Norbornangerüst in dem für gespannte Ketone charakteristischen Bereich von 1770–1780 cm⁻¹; sie wird also von der jeweiligen Struktur nur unwesentlich beeinflusst, während die ¹³C-NMR-Verschiebungen der Carbonylgruppen einen Bereich von ca. 40 ppm überstreichen, obwohl alle untersuchten Moleküle den im Norbornangerüst fixierten Cyclopentanonring enthalten.

*) Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf.

¹⁾ I. Mittel.: R. Bicker, H. Kessler und G. Zimmermann, Chem. Ber. 111, 3200 (1978), vorstehend.

²⁾ W. v. Philipsborn, Pure Appl. Chem. 40, 159 (1974), und dort zitierte Literatur.

Meßergebnisse und empirische Trends der chemischen Verschiebungen

In Abb. 1 sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungen³⁾ der Kohlenstoffatome 7, 5, 2 und 1 einiger in Tab. 1 aufgeführter Ketone in Abhängigkeit von der Molekülstruktur dargestellt. Der auffälligste Unterschied zu den entsprechenden Korrelationen der Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Acetale mit den gleichen Molekülgerüsten¹⁾ besteht darin, daß die dort anhand der ^{13}C -NMR-Verschiebungen von C-7 gefundenen Effekte hier häufig gerade gegenläufig sind. So bewirkt die Einführung einer Doppelbindung in 7-Norbornanon (**1**)²⁾ eine *Hochfeldverschiebung* von -11.1 ppm (**1** \rightarrow **2**, vgl. auch die Paare **3** \rightarrow **5** und **4** \rightarrow **6**), und ein *endo*-Dreiring verursacht eine Hochfeldverschiebung von -12.7 ppm (**1** \rightarrow **3**, vgl. auch die Paare **2** \rightarrow **5** und **4** \rightarrow **7**). Beide Effekte zusammen bewirken, daß das Carbonyl-Signal des Ketons **5** bei 192.5 ppm erscheint, es ist also gegenüber dem Carbonylsignal von **1** um -23.7 ppm (unter der Annahme der Additivität ber. -23.8 ppm) zu höherem Feld verschoben. Ein *endo*-Vierring verschiebt das Carbonyl- ^{13}C -NMR-Signal nur um -2.6 ppm zu hohem Feld (**1** \rightarrow **9**), auch hier ist die Wechselwirkung von C-7 mit

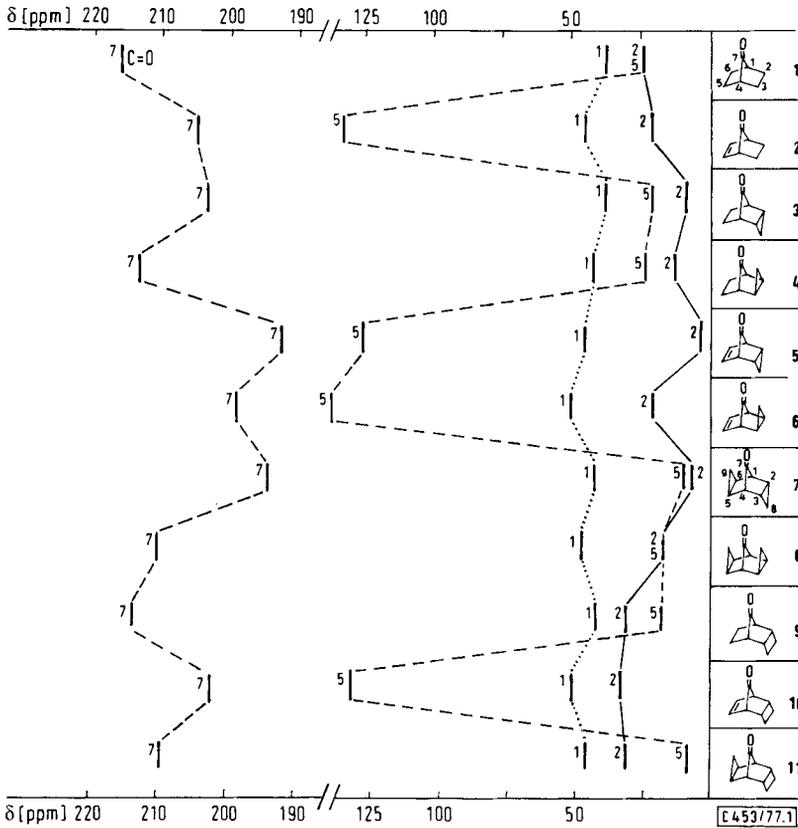


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Ketonen mit einem Norbornangerüst in Abhängigkeit von der Molekülstruktur

³⁾ Bezüglich der Meßbedingungen und Zuordnungen siehe Lit.¹⁾.

Tab. 1. ¹³C-NMR-Verschiebungen der bi-, tri- und tetracyclischen Ketone **1** – **13** mit Norbornanstruktur (* = diese Arbeit)

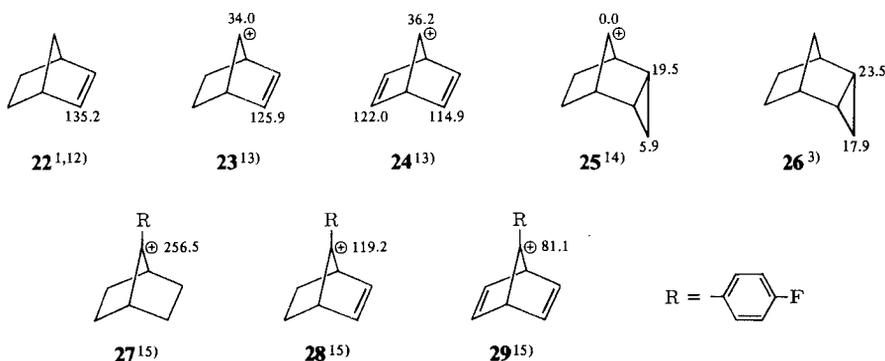
	1 ⁴⁾ *	2 ⁴⁾ *	3 ³⁾ *	4 [*]	5 [*]	6 [*]	7 [*]	8 [*]	9 [*]	10 [*]	11 [*]	12 [*]	13 ⁵⁾
C-1,4	37.9	45.4	38.1	42.2	45.8	50.5	42.0	46.9	42.0	50.8	45.6	20.7 ^{b)}	37.8
C-2,3	24.3	21.1	8.7	12.7	3.4	20.5	6.7	16.5	31.4	32.7	31.1	19.1 ^{b)}	31.7
C-5,6	24.3	133.3	20.9	23.4	126.4	137.8	9.7	16.5	18.2 ^{a)}	132.4	8.8	19.1 ^{b)}	19.4
C=O	216.2	205.1	203.5	213.2	192.5	198.9	194.5	210.6	213.6	202.1	209.2	218.0	214.3
C-8			6.2	6.3	2.1	16.8	6.5	9.6	20.6 ^{a)}	22.9	21.3		
C-9							5.3	9.6	20.6 ^{a)}	22.9	21.3		
	14 ⁶⁾	15 ⁷⁾	16 ⁸⁾	17 ⁶⁾	18 [*]	19 [*]	20 [*]	21 ⁹⁾					
C-1	38.1		40.9	42.5	42.5	42.7	45.0	46.5					
C-2	23.2		12.2	29.8	28.9	24.2	24.4	34.2					
C-3	23.2		12.2	28.9	129.6	22.5	14.7	34.2					
C-4	38.1		40.9	42.5	129.6	22.5	14.7	46.5					
C-5				15.3	24.2	29.8	24.4	34.2					
C-6			12.2	15.3	42.5	42.7	45.0	34.2					
C=O	219.4	215.9	217.9	222.7	212.8	211.8	213.2	221.7					
C-8							12.6	20.5					
C-9								20.5					

^{a)} Zugeordnet durch Anwendung von Yb(fod)₃ als Lanthanoid-Verschiebungsreagenz (= LSR). Für **9** ergeben sich folgende Verschiebungsänderungen [ppm/Moläquiv. LSR]: C-8 8.8; C-5 19.2; C-2 22.0; C-1 37.6; C-7 90.0.

^{b)} Die Zuordnung gelingt durch Anwendung von Cr(acac)₃ als paramagnetischem Relaxationsreagenz.

einem *endo*-Vierring offensichtlich weniger stark ausgeprägt als mit einem *endo*-Dreiring¹⁾. Ein *exo*-Cyclopropanring bewirkt bei Einführung in das 7-Norbornanon (**1** → **4**) eine Hochfeldverschiebung (–3.0 ppm) für das C-7-Carbonylkohlenstoffatom.

In der voranstehenden Mitteilung haben wir dargelegt, daß für die beobachteten Verschiebungseffekte bei Einführung von Doppelbindungen und Dreiringen in das Norbornangerüst die Donoreigenschaft des HOMO's der CR₂-Gruppe (C-7) über die Bindungen von Bedeutung ist. Ist C-7 sp²-hybridisiert, so kommt zusätzlich eine starke „through space“ Wechselwirkung mit dessen LUMO zum Tragen. Das Acceptor-π*-Orbital der Carbonylgruppe ist ebenso wie das Kation, wenngleich bedeutend schwächer, zur Wechselwirkung mit der Doppelbindung bzw. dem *endo*-Dreiring geeignet. Die aufgeführten Beispiele¹⁰⁾ für 7-Norbornyl-Kationen mit Doppelbindungen bzw. einem *endo*-Dreiring, die eine für Carbokationen extreme Hochfeldverschiebung von C-7 aufweisen, stellen aus dieser Sicht nur die Endglieder der Reihe Kohlenwasserstoff – Alkohol – Acetal – Keton – Kation dar.



Olah führt die extreme Hochfeldverschiebung für C-7 auf die Ausbildung nichtklassischer Carbonium-Ionen zurück¹³⁾. Für die Signale der olefinischen Kohlenstoffatome bzw. des *endo*-Dreirings erwartet man wegen des Ladungstransfers eigentlich eine Tieffeldverschiebung, aber genau das Gegenteil ist der Fall. Die Interpretation allein aufgrund von Ladungseffekten führt hier also zu Widersprüchen. Die Befunde werden erklärbar

⁴⁾ J. B. Stothers, J. R. Swenson und C. T. Tan, Can. J. Chem. **53**, 581 (1975).

⁵⁾ D. P. Kelly und H. Brown, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3897 (1975); N. H. Werstiuk, R. Taillefer, R. A. Bell und B. Sayer, Can. J. Chem. **51**, 3010 (1973).

⁶⁾ J. B. Stothers und C. T. Tan, Can. J. Chem. **52**, 308 (1974).

⁷⁾ Gurudata und J. B. Stothers, Can. J. Chem. **47**, 3601 (1969).

⁸⁾ S. H. Grover, D. H. Marr, J. B. Stothers und C. T. Tan, Can. J. Chem. **53**, 1351 (1975).

⁹⁾ A. Heumann und H. Kolshorn, Tetrahedron **31**, 1571 (1975).

¹⁰⁾ Da das 7-Norbornyl-Kation selbst eine andere Struktur aufweist¹¹⁾, kann es hier nicht zum Vergleich herangezogen werden.

¹¹⁾ G. A. Olah, A. M. White, J. R. De Member, A. Commeyras und C. Y. Lui, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4627 (1970).

¹²⁾ J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7107 (1970).

¹³⁾ G. A. Olah und G. Liang, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6803 (1975); G. A. Olah, G. Liang, G. D. Mateescu und J. L. Riemenschneider, ebenda **95**, 8698 (1973).

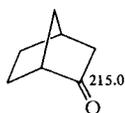
¹⁴⁾ S. Masamune, M. Sakai und A. v. Kamp-Jones, Can. J. Chem. **52**, 858 (1974).

¹⁵⁾ H. Volz und R. Miess, Tetrahedron Lett. **1975**, 1665.

durch die Absenkung des als Donor fungierenden π -Orbitals der Doppelbindung^{16,17}, die über den ΔE -Term der Karplus-Pople-Beziehung¹⁸) eine Hochfeldverschiebung für die vinylicischen ^{13}C -Signale bewirkt. Die Verschiebungen der Cyclopropankohlenstoffatome lassen sich in ähnlicher Weise interpretieren.

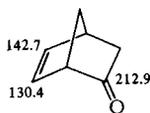
Interessant ist ein Vergleich der Effekte bei der gekreuzten Konjugation¹⁹) mit denen bei der Homokonjugation:

Homokonjugation



IR: 1751 cm^{-1}

30¹²⁾



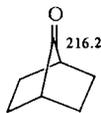
IR: 1745 cm^{-1}

31⁷⁾



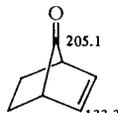
22^{1,12)}

Gekreuzte Konjugation



IR: 1773 cm^{-1}

14²⁰⁾



IR: 1780 cm^{-1}

24²⁰⁾

Bei der Homokonjugation werden ähnliche ^{13}C -NMR-Verschiebungsänderungen wie bei der normalen α,β -Konjugation gefunden (Carbonyl-C: Hochfeldverschiebung; γ -C-Signal: Tieffeldverschiebung). Die Verschiebung der Carbonylschwingung im IR-Spektrum wurde in der gleichen Weise interpretiert. Bei der gekreuzten Konjugation wird das ^{13}CO -Signal zwar „normal“ zu hohem Feld verschoben, die Hochfeldverschiebung der olefinischen C-Signale und die größere Wellenzahl der Carbonylschwingung im IR-Spektrum stehen im deutlichen Gegensatz zu den Befunden bei der α,β -Konjugation.

Diskussion der Carbonylverschiebungen

Zur Erklärung der ^{13}C -NMR-Verschiebung von Carbonyl-^{7,21}) und Thiocarbonyl-Verbindungen²²⁻²⁴) sind die jeweiligen n,π^* -Übergänge als Repräsentanten für ΔE , die

¹⁶⁾ D. Chadwick, D. C. Frost und L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4320, 4962 (1971).

¹⁷⁾ W. Schäfer, A. Schweig, G. Meier und T. Sayrac, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 279 (1974).

¹⁸⁾ J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972.

¹⁹⁾ L. Knothe, H. Prinzbach und H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 687; L. Knothe, *J. Werp, H. Babsch, H. Prinzbach und H. Fritz*, ebenda **1977**, 709.

²⁰⁾ Diese Arbeit.

²¹⁾ T. T. Nakashima und G. E. Maciel, *Org. Magn. Reson.* **4**, 321 (1972); D. H. Marr und J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **45**, 255 (1967); G. B. Savitsky, K. Namikawa und G. Zweifel, *J. Phys. Chem.* **69**, 3105 (1965); G. B. Savitsky, R. M. Pearson und K. Namikawa, ebenda **69**, 1425 (1965).

²²⁾ P. v. Demarco, D. Doddrell und E. Wenkert, *Chem. Commun.* **1969**, 1418.

²³⁾ H. O. Kalinowski und H. Kessler, *Angew. Chem.* **86**, 43 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 96 (1974).

²⁴⁾ H. O. Kalinowski und H. Kessler, *Org. Magn. Reson.* **6**, 305 (1974).

mittlere Anregungsenergie in der Karplus-Pople-Beziehung^{18, 25)}, mit den entsprechenden ¹³C-NMR-Verschiebungen korreliert worden. Der Erfolg dieses Verfahrens ist wohl vor allem auf den großen Koeffizienten des π^* -Orbitals am Carbonyl-C-Atom zurückzuführen. Auch andere spektroskopische Eigenschaften von Molekülen mit Carbonylgruppen wurden mit deren ¹³C-NMR-Daten korreliert, um empirische Beziehungen aufzustellen²⁶⁾.

Generell ist zu bemerken, daß eine bathochrome Verschiebung des n, π^* -Überganges einer Tieffeldverschiebung des ¹³C-Signals²¹⁾ und einer Hochfeldverschiebung des ¹⁷O-Signals²⁷⁾ der Carbonylgruppe parallel geht. Während besonders die acyclischen Carbonylverbindungen eine gute Linearität zwischen ¹³CO-Verschiebung und n, π^* -Übergang zeigen²⁸⁾, führt die Auftragung unserer Meßwerte (Abb. 2) zu schlechteren Resultaten (Korrelationskoeffizient 0.882, Steigung 1.12 nm/ppm)²⁹⁾. Bei der Interpretation dieser Korrelation sollte man sich vergegenwärtigen, daß für die ¹³C-NMR-chemische Verschiebung im wesentlichen die relative Lage des π^* -Niveaus der Carbonyl-

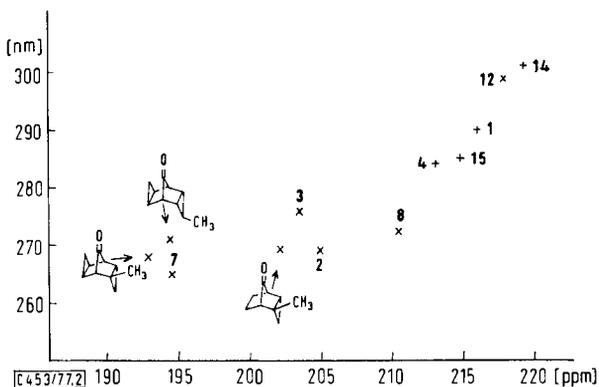


Abb. 2. Auftragung des n, π^* -Übergangs gespannter Ketone mit einem Norbornangerüst gegen deren ¹³CO-NMR-Verschiebung δ

gruppe eine Rolle spielt, daß aber Gerüstvariationen die energetische Lage des π^* - und des n -Niveaus beeinflussen können, wie aus photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen der Ketone 1, 2, 14 und 15 hervorgeht^{16, 17)}. Aus dem Vergleich der 1. Ionisierungspotentiale, die der Ionisierung aus einem n -Orbital des Carbonylsauerstoffs zugerechnet wurden, schlossen die Autoren, daß durch die Einführung einer Doppelbindung in 1 und 14 das n -Niveau abgesenkt wird, was zu der hypsochromen Verschiebung des n, π^* -Übergangs beiträgt. Aus den Photoelektronenspektren folgt außerdem, daß das π_{CC} -Niveau in 2 und 15 relativ zu dem in Norbornen bzw. Cyclopenten abgesenkt

²⁵⁾ N. C. Baird und K. C. Teo, *J. Magn. Reson.* **24**, 87 (1976).

²⁶⁾ S. Berger und A. Rieker, *Tetrahedron* **28**, 3123 (1972); G. J. Martin, M. L. Martin und S. Odier, *Org. Magn. Reson.* **7**, 2 (1975).

²⁷⁾ B. N. Figgis, R. G. Kidd und R. S. Nyholm, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **269**, 469 (1962); C. Delseth und J. P. Kintzinger, *Helv. Chim. Acta* **59**, 466 (1976), und dort zitierte Literatur.

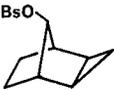
²⁸⁾ Eine eigene Auftragung neuerer NMR- und UV-Daten ergibt bei einer Steigung von 1.43 nm/ppm in Ethanol einen Korrelationskoeffizienten r von 0.9899 (bzw. 0.998 nm/ppm in n -Hexan, $r = 0.9653$); allerdings muß man Ketone mit *tert*-Butylresten unberücksichtigt lassen²⁹⁾.

²⁹⁾ R. Bicker, Dissertation, Univ. Frankfurt a. M. 1977.

ist. Das wird durch die Wechselwirkung mit dem π^*_{CO} -Niveau verursacht, die trotz der Orthogonalität der Orbitale vorhanden ist, weil der 2p-Atomorbitalkoeffizient am Carbonylkohlenstoff des π^*_{CO} -Niveaus relativ groß ist³⁰⁾. Die damit verbundene Anhebung des π^*_{CO} -Niveaus wurde lange Zeit zur alleinigen Erklärung der im UV-Spektrum beobachteten hypsochromen Verschiebung des n, π^* -Maximums herangezogen³¹⁾.



Die Befunde lassen sich durch einfache MO-Betrachtungen rationalisieren. Im MO-Bild A ist die symmetriegerechte Wechselwirkung des Walsh-Orbitals eines *endo*-Cyclopropanringes mit dem n-Orbital der Carbonylgruppe dargestellt, die über die Bindungen der Brückenkopf-C-Atome mit C-7 vermittelt wird. Das MO-Bild B zeigt die mögliche „through-space“-Wechselwirkung eines *endo*-Dreiringes mit dem π^* -Orbital der Carbonylgruppe. Diese Wechselwirkungen innerhalb des Norbornangerüsts äußern sich einerseits in einer drastischen Erhöhung der Decarboxylierungsgeschwindigkeit des 7-Norbornanons bei Einführung einer Doppelbindung und/oder eines *endo*-Dreiringes³²⁾, andererseits in der Erhöhung der Solvolysengeschwindigkeiten der 7-Hydroxy-Ester, z. B. der Brosylate³³⁾. Wir vergleichen hier deren relative Solvolysengeschwindigkeiten mit den ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Ketone.

				
k_{rel} 1	1.7	10^9	10^{12}	10^{14-15} ³⁴⁾
$\delta^{13}\text{CO}$ 216.2	213.2	205.1	203.5	194.5

Es ergibt sich ähnlich wie in den 7-Methylenornbornanen³⁶⁾ eine mäßige Korrelation der ^{13}C -Daten mit den Solvolysengeschwindigkeiten³⁷⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

³⁰⁾ E. Heilbronner und H. D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1490 (1970).

³¹⁾ E. I. Snyder und B. Franzus, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1166 (1964); R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **4**, 1 (1971).

³²⁾ S. C. Clarke, K. J. Frayne und B. L. Johnson, *Tetrahedron* **25**, 1265 (1969).

³³⁾ J. Haywood-Farmer, *Chem. Rev.* **74**, 315 (1974).

³⁴⁾ Der Wert für diese Verbindung wurde von uns aufgrund von Messungen der Acetale abgeschätzt³⁵⁾.

³⁵⁾ R. Bicker, H. Kessler und A. Steigel, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2391; *Chem. Ber.* **107**, 3053 (1974).

³⁶⁾ R. W. Hoffmann und H. R. Kurz, *Chem. Ber.* **108**, 119 (1975); R. W. Hoffmann, H. R. Kurz, J. Becherer und H. D. Martin, *Chem. Ber.* **111**, 1275 (1978).

³⁷⁾ H. R. Kurz, Dissertation, Univ. Marburg 1976.