

NMR-Untersuchungen an Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]decan-Systemen – Ungewöhnliche Hochfeldverschiebungen bei sterisch fixierten Cycloheptadien-Fragmenten

Wolfram Sander und Rolf Gleiter*

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 16. August 1984

NMR Investigations on Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]decane Systems – Unusual Highfield Shift at Sterically Fixed Cycloheptadiene Fragments

The NMR spectra of tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]decane (**8**) and some of its derivatives were investigated. The tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]deca-3,5-diene (**7**), which contains a sterically fixed cycloheptadiene subunit, exhibits an unusual highfield shift of the homoallylic carbon atoms C-1 and C-8 in its ¹³C NMR spectrum. This is in contrast to an unusual downfield shift in compounds with fixed cyclopentene subunit¹⁾.

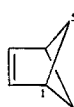
Untersuchungen von *Christl* und Mitarb.¹⁾ an Kohlenwasserstoffen mit fixierter Cyclopenten-Einheit ergaben eine ungewöhnliche Tieffeldverschiebung des ¹³C-NMR-Signals des Homoallylkohlenstoffatoms. Vergleicht man Norbornen (**1**) mit Norbornan (**2**), so findet man eine Tieffeldverschiebung des Signals des Homoallylkohlenstoffatoms C-7 um 9,8 ppm¹⁾.



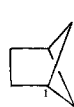
1 C⁷ 48,5 ppm
C¹ 41,8 ppm



2 C⁷ 38,7 ppm
C¹ 42,0 ppm



3 C⁵ 68,0 ppm
C¹ 42,9 ppm



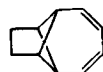
4 C⁵ 39,3 ppm
C¹ 39,9 ppm



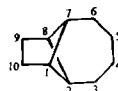
5 H¹ 3,47 ppm



6 H¹ 1,82 ppm



7 C¹ 28,31 ppm
H¹ 1,27 ppm
C² 51,32 ppm



8 C¹ 44,55 ppm
H¹ 2,23 ppm
C² 51,89 ppm

Beim Vergleich zwischen Bicyclo[2.1.1]hexa-2-en (**3**) und Bicyclo[2.1.1]hexan (**4**) zeigt sich eine Verschiebung von 28,7 ppm, beim Cyclopenten findet man dagegen nur eine geringe Hochfeldverschiebung von 3,4 ppm¹⁾. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei Homoallylwasserstoffatomen beobachtet. Bei Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octa-3-en (**5**) ist das ¹H-NMR-Signal des Homoallylwasserstoffatoms 1-H um 1,65 ppm nach tiefem Feld im Vergleich zu Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octan (**6**) verschoben²⁾.

Der „Norborneneffekt“ ist also nicht auf Kohlenstoffatome beschränkt.

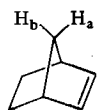
Im Gegensatz zu dieser Tieffeldverschiebung durch den „Norborneneffekt“ fanden wir bei unseren Untersuchungen am Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]deca-3,5-dien (**7**)³⁾ eine Hochfeldverschiebung des ¹³C-NMR-Signals des Homoallylkohlenstoffatoms C-1 im Vergleich mit dem gesättigten Kohlenwasserstoff, **8**, um 16,2 ppm (Abb. 1, Tab. 1).

Wie beim „Norborneneffekt“ ist auch hier die Fixierung der Cycloheptadien-Einheit notwendig. Vergleicht man die chemische Verschiebung der Homoallylkohlenstoffatome des Cycloheptadiens mit dem ¹³C-NMR-Signal des Cycloheptans, so erhält man nur eine Hochfeldverschiebung von 2,9 ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum des Diens **7** findet man beim Vergleich mit **8** eine Hochfeldverschiebung des Signals des 1-H um 0,96 ppm (Abb. 2).

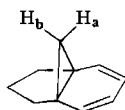
Eine vollständige theoretische Deutung dieses Effekts konnte bisher nicht gefunden werden. Semiempirische Methoden (MINDO/3, MNDO, EHT) sagen keine Korrelation zwischen den Ladungsdichten im Grundzustand und der chemischen Verschiebung der entsprechenden Kohlenstoffatome voraus. Nach den Rechnungen sollten bei dem Dien **7** im Vergleich mit **8** die Kohlenstoffatome C-2 und C-7 eine höhere positive Ladung tragen. Statt einer Entschirmung dieser Kohlenstoffatome findet man im ¹³C-NMR-Spektrum eine geringfügige Hochfeldverschiebung um 0,6 ppm.

Die Tatsache, daß sowohl bei **7** als auch bei **1** und **3** die in der Ebene des π -Systems liegenden Allylkohlenstoff- und Wasserstoffatome durch die Einführung des π -Systems kaum betroffen werden, kann durch ein anisotropes Magnetfeld mit einer Knotenfläche in der Ebene des π -Systems gedeutet werden. Nur die außerhalb dieser Ebene liegenden Kohlenstoff- und Wasserstoffatome werden beeinflusst. Bei den aufgeführten Beispielen befinden sich die Homoallylkohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome nicht in der Ebene des π -Systems und daher im Bereich der magnetischen Anisotropie. In flexiblen Systemen, wie dem Cyclopenten und dem Cycloheptadien, befinden sich im Zeitmittel alle Atome in der Ebene des π -Systems und werden daher durch das Magnetfeld des π -Systems nicht beeinflusst.

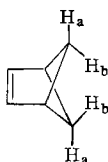
Das Vorzeichen des Effektes, Tieffeldverschiebung bei Systemen mit einer Doppelbindung, Hochfeldverschiebung bei Systemen mit zwei Doppelbindungen, stimmt für Protonen mit einigen Beispielen aus der Literatur⁴⁾ überein.



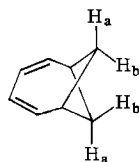
1 H_a 1,32 ppm
H_b 1,03 ppm



9 H_a 0,42 ppm
H_b 1,42 ppm



3



10

Die bei der tricyclischen Verbindung **9** gefundene Differenz der chemischen Verschiebung von H_a und H_b stimmt gut mit der Differenz der chemischen Verschiebungen des 1-H in **7** und **8** überein.

Den gleichen Effekt findet man auch beim Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von Octavalen und Bicyclo[1.1.0]butan⁵⁾. Die Signale der Brückenkopfatom in Octavalen sind im Vergleich zum Bicyclobutan um 10,4 ppm nach höherem Feld verschoben.

In diesem Zusammenhang wäre eine genaue Analyse der ¹H-NMR-Spektren von **3** und **10** interessant.

Bei **3** sollte H_a im Vergleich zu H_b eine Tieffeldverschiebung, bei dem Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (**10**) hingegen eine Hochfeldverschiebung erfahren.

Spektrenzuordnung

Um die NMR-Spektren von **7** und **8** zuordnen zu können, wurden die Derivate des Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]decans, **11**, **12** und **13**, dargestellt³⁾.

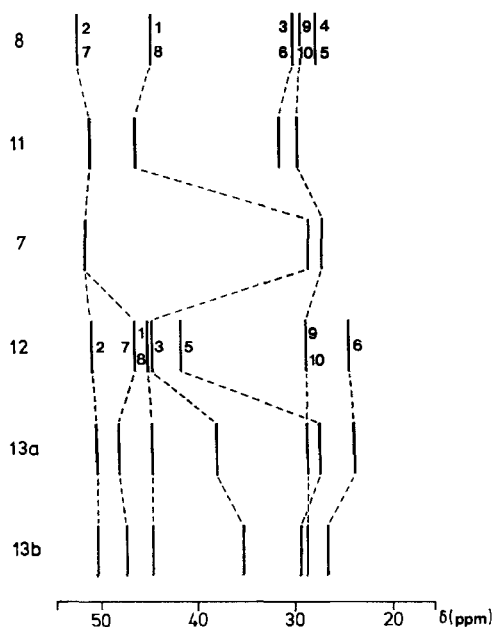


Abb. 1. ¹³C-NMR-Verschiebungen bei **7**, **8**, **11**, **12** und **13**

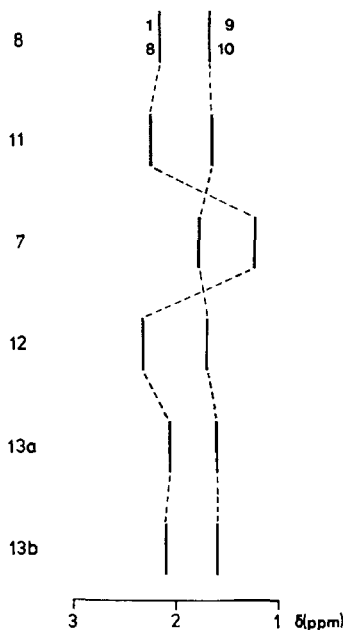
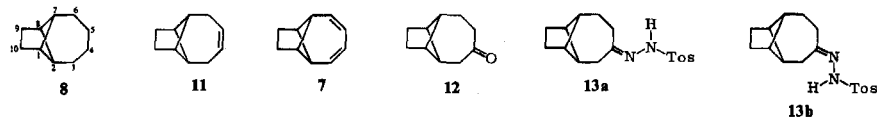


Abb. 2. ¹H-NMR-Verschiebungen bei **7**, **8**, **11**, **12** und **13**



Tab. 1. ¹³C-NMR-spektroskopische Daten des Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]decans und einiger Derivate. δ -Werte, TMS als interner Standard (TMS = 0), Lösungsmittel CDCl₃

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
8	44.55	51.89	29.72	27.28	27.28	29.72	51.89	44.55	29.00	29.00
11	46.10	50.67	31.17	126.88	126.88	31.17	50.67	46.10	29.45	29.45
7	28.31	51.32	124.38 ^{a)}	133.61 ^{a)}	133.61 ^{b)}	124.38 ^{b)}	51.32	28.31	26.93	26.93
12	44.89	50.65	44.67 ^{a)}	212.00	41.58	24.15	46.29 ^{a)}	44.89	28.72	28.72
13a	44.60	50.39 ^{a)}	37.92	162.39	27.31	23.79	48.03 ^{a)}	44.60	28.65	28.65
13b	44.72	50.39 ^{a)}	35.38	162.71	29.29	26.47	47.45 ^{a)}	44.72	28.65	28.65

a) Zuordnung vertauschbar. – b) Zuordnung vertauschbar.

¹H-NMR-Spektren (Abb. 2): Bei den Derivaten des Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]decans (**8**) konnten die Signale der Cyclobutanprotonen 1-H und 8-H und der Ethanobrücke 9a,b-H und 10a,b-H leicht zugeordnet werden. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse an **13a**³⁾ sowie

MINDO/3-Rechnungen bilden benachbarte Cyclobutanprotonen dieser Derivate einen Torsionswinkel von etwa 90° (maximal gefundene Abweichung kleiner als 3°). Die Kopplungskonstante ³J zwischen diesen Protonen ist daher nach Karplus und Conroy⁶ kleiner als 1 Hz. Die Kopplungskonstanten zwischen Protonen der Ethanobrücke und Cyclobutanprotonen sind ebenfalls sehr klein.

¹³C-NMR-Spektren: Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Spektren wurde durch Spektrenvergleich bei Berücksichtigung von Substituenteneinflüssen und der unterschiedlichen Symmetrie der untersuchten Derivate des Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]decans (**8**) ermöglicht (Tab. 1, Abb. 1).

Bei den Verbindungen **12** und **13** mit C₅-Symmetrie geben die Cyclobutankohlenstoffatome C-1 und C-8 ein Signal doppelter Intensität, das Signal des zum Substituenten β-ständigen C-2 erscheint bei tieferem Feld als das Signal des γ-ständigen C-7. C-9 und C-10 geben wiederum ein gemeinsames Signal doppelter Intensität. Das Tosylhydrazon **13** liegt in Lösung in Form der *cis-trans*-Isomeren **13a** und **13b** im Verhältnis 2:1 vor. Bei **13a** bewirkt der γ-Effekt⁷ zwischen dem Proton am Stickstoff und 5-H eine Hochfeldverschiebung von C-5, bei **13b** entsprechend eine Hochfeldverschiebung von C-3. Im Kristall liegt ausschließlich **13a** vor⁴). Abb. 1. zeigt die ¹³C-NMR-Strichspektren der genannten Verbindungen im aliphatischen Bereich. Die chemische Verschiebung der Cyclobutankohlenstoffatome wird durch die Einführung eines Substituenten in der C₄-Brücke nur wenig beeinflusst. Die größte Abweichung ist die besprochene Hochfeldverschiebung von C-1 und C-8 im Dien **7**. Die Kohlenstoffatome der Ethanobrücke werden erwartungsgemäß ebenfalls wenig beeinflusst. Beim Dien **7** findet man eine geringe Hochfeldverschiebung der Signale dieser Kohlenstoffatome. Auch dies ist ein Hinweis auf einen magnetischen Anisotropieeffekt.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. W. Sander dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Stipendium, Herrn Dr. *Kunzelmann* danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren und den *Chemischen Werken Hüls* für eine Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von **7** und **8** sowie **11**–**13** ist in Lit.³) beschrieben. Die PFT-¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem WH 300-Gerät der Firma Bruker in CDCl₃ als Lösungsmittel und TMS als internem Standard aufgenommen.

1) M. Christl und R. Herbert, *Org. Magn. Reson.* **12**, 150 (1979).

2) J. Meinwald und E. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2611 (1967).

3) R. Gleiter, W. Sander, H. Irrgartinger und A. Lenz, *Tetrahedron Lett.* **23**, 2647 (1982).

4) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme, Stuttgart 1973.

5) M. Christl und R. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4494 (1982).

6) M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959); *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963); H. Conroy, *Adv. Org. Chem.* **2**, 310 (1960); A. A. Bothner-By, *Adv. Magn. Reson.* **1**, 195 (1965).

7) K. Seidman und G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 659 (1977).