

170. ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren von 6-(*p*-X-Phenyl)fulvenen¹⁾

Kurzmitteilung²⁾

von Albin Otter, Hansueli Mühle und Markus Neuenschwander

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und Hans Peter Kellerhals

Spectroscopin AG, Industriestrasse 26, CH-8117 Fällanden

Herrn Prof. Dr. *Edgardo Giovannini* zum 70. Geburtstag gewidmet

(5.VI.79)

^1H - and ^{13}C -NMR.-spectra of 6-(*p*-X-phenyl)fulvenes

Summary

The ^1H - and ^{13}C -NMR.-spectra of a series of 6-(*p*-X-phenyl)fulvenes **3**, measured at 9.39 T (93.9 kgauss), have been analyzed. In these compounds, electronic effects due to the substituent X clearly exert changes in chemical shifts as well as in coupling constants in the 5-membered ring. Small changes in bond length are observed by comparison of the vicinal ^1H , ^1H -coupling constants, whereas changes in charge densities linearly influence the chemical shifts of C(5), C(2) and C(3).

1. Einleitung. - Die ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren einer Reihe von in Stellung 6 substituierten Pentafulvenen sind vor einigen Jahren erstmals voll analysiert und im Zusammenhang diskutiert worden [2]. Dabei zeigte sich, dass das cyclisch gekreuzt konjugierte 6π -System von Fulvenen stark auf die Variation von Substituenten anspricht, doch bereitet in diesen Verbindungen die quantitative NMR.-spektroskopische Erfassung von Substituenteneinflüssen oft Schwierigkeiten. Von besonderem Interesse wäre die Erkennung von Ladungsdichteänderungen im Fünfring sowie die Bestimmung des Ausmasses an π -Elektronendelokalisierung, die in enger Beziehung mit der Aromatizität cyclisch konjugierter Verbindungen steht. In den ^1H -NMR.-Spektren werden Ladungsdichteunterschiede oft durch andere Faktoren (u.a. Anisotropieeffekt, *Van-der-Waals*-Effekt, Ringstromeffekt) überdeckt. Immerhin lassen sich aus den vicinalen ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ bzw. $J_{3,4}$ und $J_{2,3}$ qualitative Hinweise auf die Bindungslängenalternanz im Fünfring erhalten. Andererseits geben sich Ladungsdichteunterschiede in den ^{13}C -NMR.-Spektren zu erkennen,

¹⁾ 24.Mitt. über Fulvene und Fulvalene. 23.Mitt. [1].

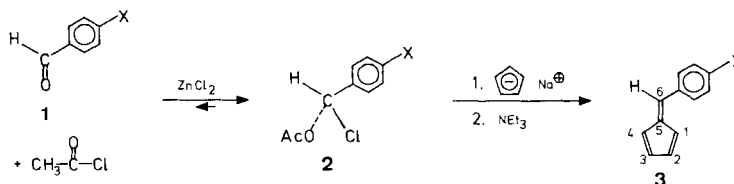
²⁾ Eine ausführliche Mitt. soll in Org. Magn. Res. erscheinen.

doch machen sich bei Variation der Substituenten in Stellung 6 sterische Effekte sehr deutlich bemerkbar [2].

Zur Beantwortung der Frage, ob das Fulvensystem auf substituentenbedingte Ladungsdichteunterschiede empfindlich reagiere, bieten sich 6-Phenylfulvene an, deren *p*-Substituent systematisch variiert werden kann: Während sterische Effekte klein sein dürften, sollten sich elektronische Effekte des *p*-X-Substituenten auf die Fünfring-Atome deutlich auswirken. Wir untersuchten deshalb die NMR.-Spektren einer Reihe von *p*-X-substituierten 6-Phenylfulvenen (**3**) und berichten im folgenden kurz über deren Synthese und erste spektroskopische Ergebnisse.

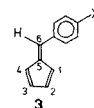
2. Synthese von 6-(*p*-X-Phenyl)fulvenen. - Zur Synthese der Fulvene **3c** bis **3i** bietet sich das von *Schaltegger & Neuenschwander* [3] entwickelte und später vielfach bewährte [4] [5] Verfahren über Essigsäure-(*α*-halogenalkyl)ester (**2**) an: In allen Fällen liegt das Gleichgewicht $1 + \text{CH}_3\text{-COCl} \rightleftharpoons 2$ weit auf der Produktseite [6], und die Fulvene **3c** bis **3i** sind aus den entsprechenden Essigsäure-(*α*-halogenbenzyl)estern **2** [7] mit recht guten Ausbeuten zugänglich. Dagegen bleibt für $\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ und CH_3O die klassische *Thiele*-Synthese konkurrenzfähig [8] [9].

Schema



- | | | | | | | | | | |
|---|--------------------------------------|---|---------------------|---|--------|---|--------|---|---------------------|
| a | X = N(CH ₃) ₂ | c | X = CH ₃ | e | X = F | g | X = Br | i | X = NO ₂ |
| b | X = OCH ₃ | d | X = H | f | X = Cl | h | X = CN | | |

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ_{H} (ppm) der Fulvene **3a** bis **3i** (CDCl₃, 31 °C)



Nr.	X	H-C(1)	H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)	H-C(6)
3a	N(CH ₃) ₂	6,79	6,63	6,43	6,31	7,12
3b	OCH ₃	6,72	6,66	6,47	6,31	7,14
3c	CH ₃	6,71	6,65	6,49	6,31	7,18
3d	H	6,68	6,64	6,49	6,30	7,18
3e	F	6,63	6,66	6,50	6,30	7,14
3f	Cl	6,61	6,66	6,49	6,27	7,13
3g	Br	6,61	6,66	6,51	6,29	7,10
3h	CN	6,54	6,68	6,54	6,29	7,14
3i	NO ₂	6,53	6,68	6,53	6,29	7,17

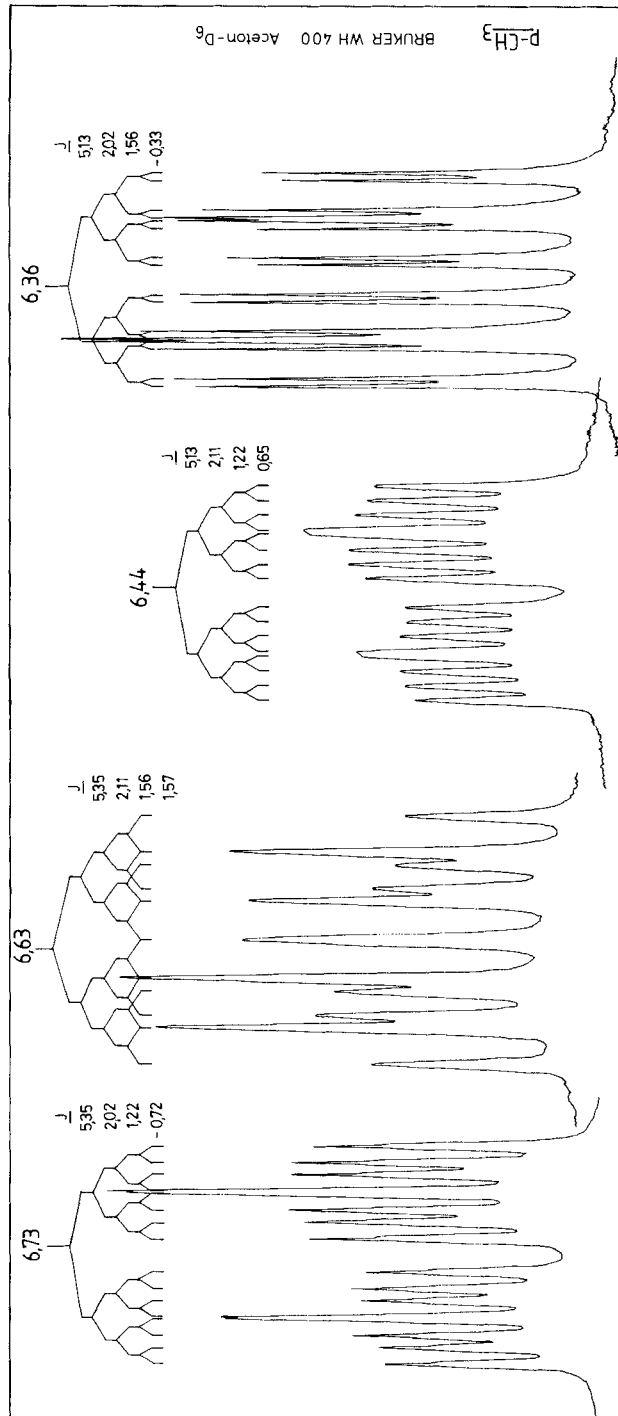


Fig. 1. ¹H-NMR.-Spektrum von 6-(p-Methylphenyl)fulven 3c (Signale der Fünfring-Protonen, d₆-Aceton, 31°C)

Tabelle 2. Kopplungskonstanten $J_{H,H}$ ($\pm 0,02$ Hz) der Fulvene **3a** bis **3i** (d_6 -Aceton, 31 °C)

Nr.	X	1,2	1,3	1,4	1,6	2,3	2,4	2,6	3,4	3,6	4,6
3a	N(CH ₃) ₂	5,26	1,23	2,01	-0,73	2,15	1,59	1,54	5,02	0,57	-0,31
3b	OCH ₃	5,34	1,21	2,03	-0,73	2,13	1,57	1,58	5,13	0,61	-0,31
3c	CH ₃	5,35	1,22	2,02	-0,72	2,11	1,56	1,57	5,13	0,65	-0,33
3d	H	5,37	1,21	2,01	-0,74	2,10	1,55	1,59	5,17	0,63	-0,33
3e	F	5,39	1,20	2,00	-0,75	2,09	1,55	1,62	5,17	0,57	-0,36
3f	Cl	5,42	1,19	2,05	-0,72	2,08	1,51	1,60	5,18	0,61	-0,29
3g	Br	5,40	1,24	1,99	-0,77	2,06	1,51	1,66	5,18	0,66	-0,33
3h	CN	5,44	1,23	1,99	-0,76	2,03	1,53	1,58	5,22	0,67	-0,35
3i	NO ₂	5,44	1,22	1,97	-0,76	2,04	1,53	1,62	5,25	0,67	-0,31

3. ¹H-NMR.-Spektren. - Die Analyse der ¹H-NMR.-Spektren ist bei 100 MHz sehr schwierig [10], da die Signale der Fünfring-Protonen in CDCl₃ oder d_6 -Aceton³⁾ innerhalb von ca. 0,5 (**3a**) bis 0,3 ppm (**3i**) absorbieren und komplexe Spektren höherer Ordnung erzeugen. Dagegen erhält man bei 400 MHz in allen Fällen Spektren, die sich angenähert nach 1. Ordnung analysieren lassen. Als Schlüsselproton zur Zuordnung der Signale der Ringprotonen dient H-C(2), das aufgrund der beachtlichen ⁵J_{ur}-Kopplung $J_{2,6}$ von rund 1,6 Hz leicht zu erkennen ist [2]. Die bei starker Dehnung graphisch ermittelten Sätze von Signallagen und Kopplungskonstanten der Fünfring-Protonen lassen sich durch Computer-Simulation optimieren⁴⁾. Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Zur Korrelation der ermittelten δ - und J -Werte verwendeten wir vorerst die Hammettschen σ -Werte [11], die eine pauschale Erfassung von induktiven und mesomeren Substituenteneinflüssen erlauben⁵⁾.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass die Änderungen der ¹H-NMR.-Absorptionslagen bei Variation der Substituenten X recht gering sind. Wohl zeigen die durch den Aromaten wenig beeinflussten Protonen H-C(2) und H-C(3) beim Übergang von **3i** zu **3a** eine deutliche Verschiebung nach höherem Feld an, doch sind die Effekte zu gering, als dass eine gute Korrelation erhalten werden kann⁶⁾.

Andererseits zeigen die vicinalen H, H-Kopplungskonstanten der Fünfring-Protonen bei Variation der Substituenten einen eindeutigen Verlauf an: Beim Übergang von **3i** zu **3a** nehmen die Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ und $J_{3,4}$ um 0,18 bzw. 0,23 Hz ab, dagegen $J_{2,3}$ um 0,11 Hz zu. Die Auftragung der Kopplungskonstanten gegen die σ -Werte nach Hammett ergibt eine gute Korrelation (Fig. 2). Diese Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Elektronendonatorwirkung des Substituenten X selbst bei Zwischenschaltung eines aromatischen Ringes ein schwacher, aber linear zunehmender Bindungslängenausgleich im Fünfring eintritt.

³⁾ Die Spektren der *p*-X-substituierten 6-Phenylfulvene **3** zeigen in d_6 -Aceton unter vergleichbaren Bedingungen eine viel bessere Auflösung als in CDCl₃.

⁴⁾ Kontrollrechnungen zeigen, dass die Genauigkeit bezüglich $J \pm 0,02$ Hz beträgt.

⁵⁾ Berechnungen sind vorgesehen, erfordern aber Angaben über die mittlere Verdrillung des Sechsrings gegenüber der Ebene des Fulvens. Diese soll (in kristallinem Zustand) durch Röntgenstrukturanalyse von drei typischen Fulvenen ermittelt werden.

⁶⁾ In d_6 -Aceton ergibt sich ein ähnliches Bild, jedoch mit etwas grösseren Streuungen. Die in der Reihe **3i** → **3a** beobachtete Verschiebung von H-C(1) nach tiefem Feld könnte auf einen unterschiedlichen Ringstromeffekt des Aromaten zurückgehen.

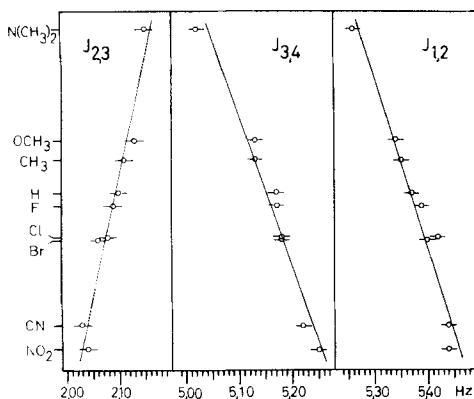


Fig. 2. Substituentenabhängigkeit der vicinalen H, H -Kopplungskonstanten $J_{1,2}, J_{2,3}, J_{3,4}$ ⁷⁾

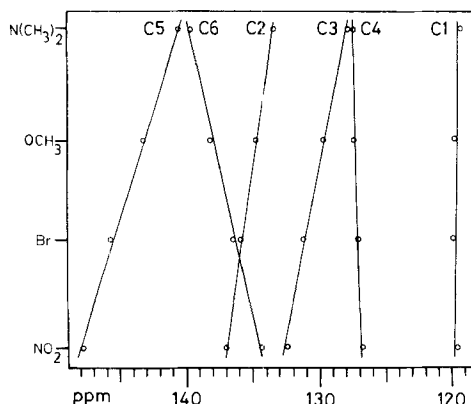
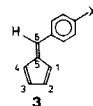


Fig. 3. Substituentenabhängigkeit der ^{13}C -Absorptionslagen der Fulven-C-Atome⁷⁾

4. ^{13}C -NMR.-Spektren. - Die ^{13}C -NMR.-Spektren von *p*-X-substituierten 6-Phenylfulvenen lassen sich bei 9,39 T durch ein einfaches «off-resonance»-Entkopplungsexperiment zuordnen⁸⁾: Legt man im 1H -Bereich die Einstrahlungsfrequenz auf $H-C(4)$, so können die Signale des ^{13}C -NMR.-Spektrums aufgrund der Grösse der reduzierten Kopplungen leicht zugeordnet werden. Auf diese Weise wurden die Spektren von **3a**, **3b**, **3g** und **3i** untersucht.

Bereits die Werte der *Tabelle 3* lassen für C(2) bis C(6) eine systematische Änderung der ^{13}C -Absorptionslagen bei Variation der Substituenten X erkennen. Nur C(1) zeigt eine geringfügige Unregelmässigkeit. Trägt man die tabellierten σ -Werte der Substituenten [11] gegen die chemischen Verschiebungen der *Tabelle 3* auf, so erhält man gute Korrelationen (*Fig. 3*). Dies bedeutet, dass Substituenteneinflüsse frei von sterischen Effekten gemessen werden können: Der Wechsel von $X=NO_2$ zu $(CH_3)_2N$ am Phenylrest äussert sich in einer ausgeprägten Hochfeld-Verschiebung von C(5) sowie einer mittleren Hochfeld-Verschiebung von C(2) und C(3), während C(4) und C(1) auf die Substituenten-Variation nur wenig anspre-

Tabelle 3. ^{13}C -Absorptionslagen δ_C (ppm) einiger 6-(*p*-X-Phenyl)fulvene **3** ($CDCl_3$)⁹⁾



Nr.	X	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
3a	$N(CH_3)_2$	119,3	133,4	127,8	127,4	140,5	139,6
3b	OCH_3	119,8	134,8	129,7	127,4	143,2	138,2
3g	Br	119,9	135,9	131,2	127,1	145,7	136,4
3i	NO_2	119,6	137,0	132,4	126,8	147,8	134,3

7) Ordinatenabstände der Substituenten entsprechend der Grösse der *Hammettschen* Substituentenkonstante σ .

8) Eine unabhängige Zuordnung aufgrund der $^{13}C, ^1H$ -Fernkopplungen führt zum gleichen Ergebnis.

9) Temperatur: **3a**: 25°, **3b**: 20°, **3g**: 20°, **3i**: 0°.

chen. Damit wird deutlich, dass sich die durch den Substituenten bewirkten Ladungsdichte-Effekte am meisten auf C(5) und in schwächerem Ausmass auf C(2) und C(3) auswirken. Dies spricht (in Übereinstimmung mit früheren Vermutungen [2]) gegen eine gleichmässige Ladungsdelokalisierung im Fünfring.

In auffälligem Gegensatz zu C(5) verhält sich das Bindeglied der beiden Ringe C(6), welches beim Übergang von -M- zu +M-Substituenten eine deutliche Tieffeld-Verschiebung erfährt. Es wäre denkbar, dass dieses Verhalten von C(6) nicht nur mit Ladungsdichteunterschieden erklärt werden kann⁵⁾.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass bei 6-(*p*-X-Phenyl)fulvenen 3 Substituenteneinflüsse auf die C- und H-Atome des Fünfrings weitgehend⁶⁾ ohne störende sterische Effekte beobachtet werden können.

In den ¹H-NMR.-Spektren zeigen die vicinalen ³J-Kopplungskonstanten der Fünfring-Protonen beim Wechsel von X=NO₂ zu X=(CH₃)₂N einen zunehmenden Ausgleich der π -Bindungsordnungen und damit der C-C-Bindungslängen an. Aus den ¹³C-NMR.-Spektren lassen sich substituentenbedingte Ladungsdichteänderungen der Fünfring-C-Atome erkennen. Damit wird quantitativ belegt, dass das 6 π -System der gekreuzt konjugierten Pentafulvene sehr empfindlich auf Substituenteneffekte anspricht.

Die NMR.-Untersuchungen wurden mit freundlicher Erlaubnis der Firma *Spectrospin AG*, Fällanden, auf einem NMR.-Spektrometer des Typs *Bruker WH 400* durchgeführt. Wir danken Herrn *R. Hördt* für die ausgezeichnete experimentelle Mitarbeit. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.009-0.78) sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. W. Millar & M. Neuenschwander*, *Chimia* 33, 54 (1979).
- [2] *R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli & M. Neuenschwander*, *Helv.* 56, 847 (1973); dort weitere Zitate.
- [3] *H. Schaltegger, M. Neuenschwander & D. Meuche*, *Helv.* 48, 955 (1965).
- [4] *R. Kyburz, H. Schaltegger & M. Neuenschwander*, *Helv.* 54, 1037 (1971).
- [5] *M. Neuenschwander & R. Iseli*, *Helv.* 60, 1061 (1977).
- [6] *P. Bigler & M. Neuenschwander*, *Helv.* 61, 2165 (1978).
- [7] *P. Bigler, H. Mühle & M. Neuenschwander*, *Synthesis* 1978, 593; *M. Neuenschwander, P. Bigler, K. Christen, R. Iseli, R. Kyburz & H. Mühle*, *Helv.* 61, 2047 (1978).
- [8] *J. Thiele*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 666 (1900); *J. Thiele & H. Balhorn*, *Liebigs Ann. Chem.* 348, 1 (1906).
- [9] *G. Kresze & H. Goetz*, *Chem. Ber.* 90, 2161 (1957).
- [10] *H. Mühle*, Diplomarbeit, Bern (1978); *A. Otter*, Diplomarbeit, Bern (1979).
- [11] *L. P. Hammett*, 'Physical Organic Chemistry', New York 1940, p.184; vgl. z.B. *E. S. Gould*, «Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie», Verlag Chemie, Weinheim 1964.