

178. ^{13}C -NMR.-Spektren von 3*H*-Benz[*cd*]azulen-3-onen

von Richard Neidlein^{a)}, Walter Kramer^{a)} und Dieter Schentzow^{b)}

Pharmazeutisch-Chemisches Institut^{a)} der Universitäten Karlsruhe und Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Institut für Organische Chemie^{b)} der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. mult. *Georg Wittig*, Heidelberg, in Verehrung und dankbarer Freundschaft
mit herzlichen Wünschen zum 85. Geburtstag am 16. Juni 1982 gewidmet

(5.III.82)

^{13}C -NMR. Spectra of 3*H*-Benz[*cd*]azulene-3-ones

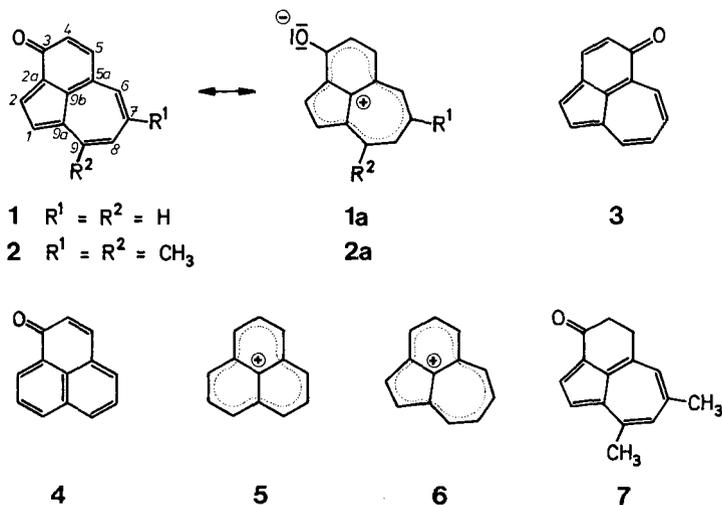
Summary

^{13}C -NMR. Spectra of 7,9-dimethyl-3*H*-benz[*cd*]azulene-3-one (**2**) and 7,9-dimethyl-4,5-dihydro-3*H*-benz[*cd*]azulene-3-one (**7**) in CDCl_3 and $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ are reported. The assignment of signals was achieved with the aid of selective proton decoupling, non-decoupled spectra and comparison with spectra of simple azulene-derivatives. The major localization of positive charge in the cationic 3-hydroxybenz[*cd*]azulenium system was found in the six- and seven-membered ring, which suggests in accordance with calculated π -electron densities the structure of a benz-tropylium ion rather than a bridged azulenium ion.

Von den acht möglichen Oxo-Derivaten des tricyclischen, perikondensierten Benz[*cd*]azulen-Ringsystems weisen das 3*H*- und 5*H*-Benz[*cd*]azulenon (**1**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, bzw. **3**) eine enge strukturelle Verwandtschaft mit dem Phenalenon (**4**) auf, dessen ungewöhnliche chemische und physikalische Eigenschaften auf der beachtlichen Stabilität des Phenaleniumkations (**5**) beruhen und in zahlreichen Untersuchungen dokumentiert worden sind [1].

Für **1** und **3** lassen sich dipolare Grenzstrukturen formulieren (z. B. **1a**), denen – wie auch allen anderen Benz[*cd*]azulenonen – das Benz[*cd*]azuleniumkation (**6**) als Teilstruktur zugrunde liegt [2]. Sowohl **5** als auch **6** sind ungeradzahlige π -Elektronen-Systeme mit vergleichbar hoher Stabilisierungsenergie (5,83 bzw. 5,57 β), jedoch unterschiedlicher Symmetrie; **5** ist ein alternierendes, **6** ein nichtalternierendes System [2a] [3].

Nachdem anhand von UV-, IR- und ^1H -NMR.-spektroskopischen Daten die zu erwartende leichte Polarisierbarkeit einiger Benz[*cd*]azulenone nachgewiesen und über die Synthese eines beständigen, methyl-substituierten Benz[*cd*]azuleniumkations berichtet wurde [2] [4], interessierten wir uns für die Frage, inwieweit die Übertragung einer positiven Ladung auf das C-Gerüst von **2** infolge Protonierung



am O-Atom mit Hilfe der ^{13}C -NMR.-Spektroskopie nachweisbar ist und ob die beobachteten ^{13}C -NMR.-chemischen Verschiebungen gegebenenfalls mit den für das 3-Hydroxybenz[cd]azuleniumkation berechneten Ladungsdichten korreliert werden können.

Zunächst wurde das ^{13}C -NMR.-Spektrum von **2** in $CDCl_3$ aufgenommen (Fig. 1, Tab. 1). Die Zuordnung einzelner Signale aufgrund der chemischen Verschiebung

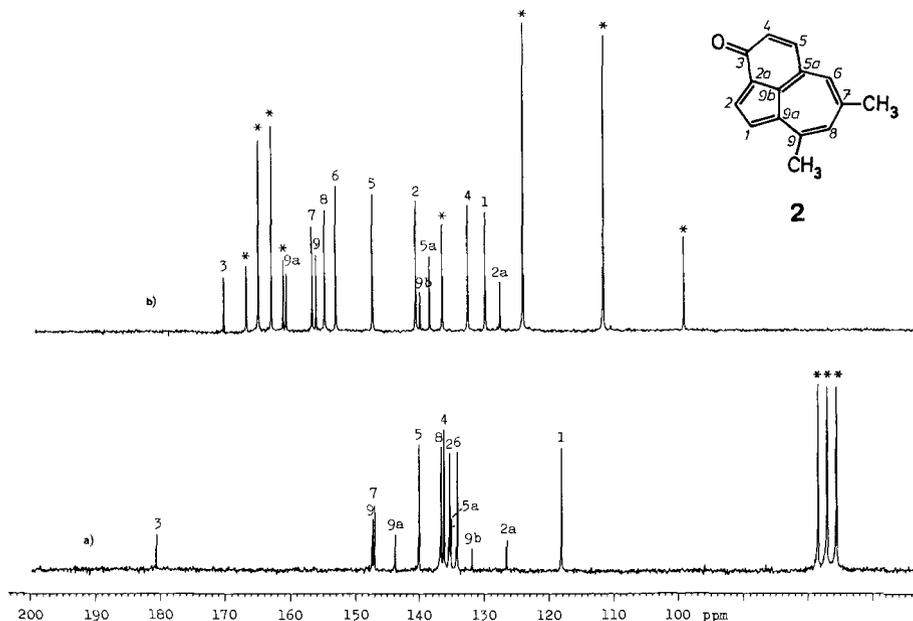


Fig. 1. 22,625-MHz- ^{13}C -NMR.-Spektrum von **2** in $CDCl_3$ (a) (***) = Lösungsmittel) und CF_3CO_2D (b) (* = Lösungsmittel)

Tabelle 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen und (^{13}C -H)-Kopplungskonstanten der Verbindungen 2 und 7 sowie ^1H -Resonanzfrequenzen relativ zu TMS (ν_2) für die selektive Entkopplung von 2 bei 250 MHz (CDCl_3) und 90 MHz ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$)

	[ppm]	ν_2 [Hz]	$^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$	$^2\text{J}(\text{C}, \text{H})$	$^3\text{J}(\text{C}, \text{H})$ [Hz] ^{a)}	[ppm]	$^2\text{J}(\text{C}, \text{H})$	$^3\text{J}(\text{C}, \text{H})$
C(1)	2	1792,9	169,5	4,5		{ 127,0		
	7	676	175	4-5		{ 126,6		
C(2)	2	2018,7	168,4	4,5		{ 124,7		
	7	731 ^{b)}	172,9	3,3		{ 121,2		
C(3)	2	1704,1	167,8	4,5		{ 181,4		9,8 (H-C(5))
	7	687	175	3-4		{ 169,7		10,4 ^{c)}
C(4)	2	1848,2	167,3	4,5		{ 192,7		
	7	735 ^{b)}	174,3	3,3		{ 184,7		
C(5)	2	1904	162,8	-		{ 135,8		8,8
	7	796 ^{d)}	169	-		{ 137,5		9,5 ^{e)}
C(6)	2	1892,8	128,3	4,5		{ 147,5		
	7	798 ^{d)}	131,9	-		{ 152,4		
C(7)	2	153,2	160,5	-	6,8 (H-C(6), cis)	{ 147,4		5,7
	7	734	169	-	6	{ 155,9		
C(8)	2	153,2	128,3	-		{ 148,4		5,7
	7	798 ^{d)}	132,3	-		{ 159,3		5,5 ^{e)}
C(9)	2	153,2	153,7	-		{ 147,8		5,7
	7	798 ^{d)}	156	-		{ 155,3		
C(9a)	2	153,2	153,2	-		{ 148,8		5,7
	7	798 ^{d)}	159	-		{ 156,2		5,5 ^{e)}
H ₃ C-C(7)	2	693	154,8	-		{ 144,3		
	7	284	159	-		{ 160,1		
H ₃ C-C(9)	2	734	149,2	-		{ 138,6		
	7	295	159	-		{ 152,0		
H ₃ C-C(9)	2	295	127,7	-	5,7	{ 132,4		
	7	26,0	130	-	5-6 (H-C(6), H-C(8))	{ 139,0		
H ₃ C-C(9)	2	26,0	127,7	-	5,7	{ 139,4		
	7	26,2	129,1	-	6,1	{ 149,7		

a) Die Kopplungskonstanten wurden folgenden Spektren entnommen: 2 (CDCl_3): 75,46 MHz (Messgenauigkeit: ± 1 Hz); 2 ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): 100,655 MHz (graphisch ermittelt); 7 (CDCl_3 , 0,96M): 75,46 MHz (± 1 Hz); 7 ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, 0,72M): 22,625 MHz ($\pm 0,3$ Hz). b) y^u) Es werden jeweils 2 Protonen gleichzeitig entkoppelt. c) Aus dem 22,625-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum. d) e)

gelingt innerhalb der sp^2 -Region lediglich bei den bei tiefstem und höchstem Feld gut separierten C-Atomen C(3) (181,4 ppm) und C(1) (118,5 ppm). Ähnliche Verschiebungen für C(1) werden in 4,6,8-Trimethylazulen (116,1 ppm) [5], 1-Acetylazulen (117,75 ppm) [6] sowie in dem partiell hydrierten Benzazulenon **7** (117,8 ppm) gemessen.

Zur Unterscheidung der übrigen tertiären Ring-C-Atome, die durch 'off-resonance'-Entkopplung bei 134,7, 136,0, 136,8, 137,2 und 140,6 ppm ermittelt wurden, dienen sowohl selektive Entkopplungen als auch die ($^{13}\text{C},\text{H}$)-Kopplungs-Informationen aus dem unentkoppelten ^{13}C -NMR.-Spektrum ('gated decoupling').

Das ^1H -NMR.-Spektrum von **2** enthält zwei *AB*- bzw. *AX*-Systeme, welche durch die Protonen des Fünf- und Sechsrings verursacht werden und anhand der Kopplungskonstanten sowie des Anisotropie- und Mesomerieeffekts der CO-Gruppe zugeordnet werden (Fig. 2).

Durch Einstrahlung der Resonanzfrequenzen von H-C(1), H-C(2), H-C(4) und H-C(5) gelingt die eindeutige Zuordnung der tertiären Fünf- und Sechsrings-C-Atome (Tab. 1). Bei den entsprechenden C-Atomen des Siebenrings, C(6) und C(8), liefert diese Methode wegen der zu dicht beieinanderliegenden Signale von H-C(6) und H-C(8) kein eindeutiges Ergebnis¹⁾.

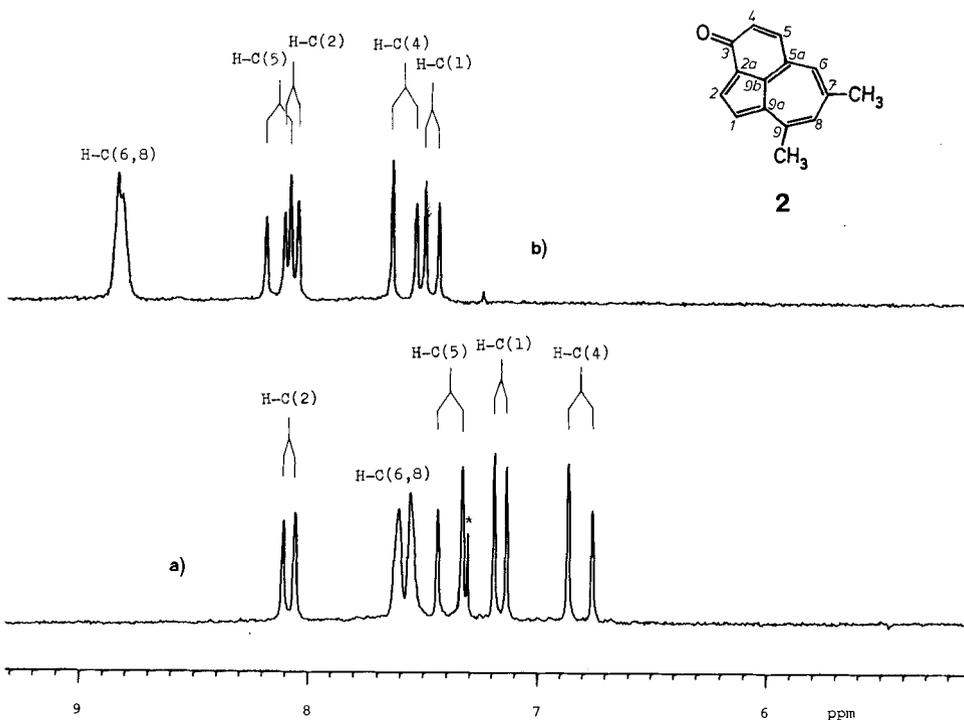


Fig. 2. 90-MHz- ^1H -NMR.-Spektrum von **2** in CDCl_3 (a) und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ (b) (* = Lösungsmittel)

¹⁾ $\Delta\nu = 8$ Hz bei 250 MHz.

Im unentkoppelten ^{13}C -NMR.-Spektrum sind die Signale von C(6) und C(8) (137,2, 134,7 ppm) durch mehrfache Fernkopplungen sowohl mit Ringprotonen als auch mit den CH_3 -Gruppen stark aufgespalten (Fig. 3). Da sich die Feinstruktur des Signals bei 137,2 ppm bei selektiver Entkopplung der Methylprotonen zu einem Ferndublett eines Dubletts mit einer Restkopplung von ca. 8 Hz vereinfacht²⁾, was auf eine 3J (*trans*)-Kopplung mit H–C(6) zurückzuführen sein dürfte, wird das Signal bei tieferem Feld (137,2 ppm) C(8) zugeordnet. Die unter gleichen Bedingungen beobachtete Feinaufspaltung des anderen dem Siebenring zuzuordnenden tertiären C-Atoms (134,7 ppm), ein doppeltes Ferndublett eines Dubletts, wird als Fernkopplung von C(6) mit H–C(5) und H–C(8) interpretiert³⁾.

Die direkten Kopplungskonstanten im Fünfring (169,5, 167,8 Hz) sind ebenso wie bei einfachen, bicyclischen Azulenen [5–7] grösser als im Siebenring (153,7, 154,8 Hz). Dazwischen liegen die $^1J(\text{C},\text{H})$ -Kopplungen der tertiären C-Atome des Sechsrings (160,5, 162,8 Hz) (Tab. 1). Ähnliche Kopplungskonstanten findet man für die entsprechenden C-Atome im Keto-Sechsring des Phenalenons (4) (161,3, 163,2 Hz) [8].

Auch bei der Zuordnung der quartären C-Atome können die weitreichenden Kopplungen teilweise herangezogen werden. So ergeben C(7) und C(9) im unentkoppelten ^{13}C -NMR.-Spektrum durch geminale Kopplung mit den Protonen der jeweils direkt gebundenen CH_3 -Gruppe zwei Quadruplette, die sich im 75,46 MHz-Spektrum zu einem aus sechs Linien bestehenden Multipllett überlagern ($^2J(\text{C},\text{H}) = 5,7$ Hz) (Fig. 3). Die Differenzierung erfolgt über die Signalintensität nach der Regel der Anzahl der nächsten Nachbar-H-Atome [9]. Nach dem gleichen Kriterium wird das zentrale C-Atom C(9b) (132,4 ppm) zugeordnet (geringste Signalintensität).

Kompliziertere Verhältnisse liegen bei den übrigen quartären C-Atomen vor, die zwei bzw. drei Ringen gleichzeitig angehören. Zwischen den noch verbleibenden angulären C-Atomen C(2a), C(5a) und C(9a) wurde wie folgt unterschieden: Die chemische Verschiebung des Signals bei 127,0 ppm ist vergleichbar mit den chemischen Verschiebungen der direkt mit der CO-Gruppe verknüpften Fünfring-C-Atome in dem partiell hydrierten Benzazulenon 7 (124,7 ppm, Tab. 1) und im 1-Acetylazulen (124,97 ppm) [6]. Die fünffache Aufspaltung im unentkoppelten ^{13}C -NMR.-Spektrum rührt vermutlich von Kopplungen mit H–C(1) (ca. 9 Hz) sowie von annähernd gleichen, jedoch halb so grossen Kopplungen mit H–C(2) und H–C(4) her ($^3J(\text{C}(2a),\text{H}-\text{C}(4)) \approx ^3J(\text{C}(2a),\text{H}-\text{C}(2)) \approx 4,5$ Hz).

Die Signale von C(5a) und C(9a) ergeben ein verbreitertes Dublett bei 135,8 sowie ein kaum strukturiertes, diffuses Multipllett bei 144,3 ppm (Fig. 3). Letzteres wird C(9a) zugeordnet, da bei gleichzeitiger Entkopplung der $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ -Protonen einzelne Linien deutlich hervortreten, was auf eine Fernkopplung dieses C-Atoms mit der benachbarten CH_3 -Gruppe hindeutet.

Die CH_3 -Substituenten des Siebenrings besitzen ein ebenso einfaches wie eindeutiges Kopplungsmuster, welches die sichere Zuordnung von $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ erlaubt (Fig. 3). Beide Methyl-C-Atome ergeben nämlich durch Kopp-

²⁾ Die $^1J(\text{C},\text{H})$ -Restkopplung beträgt ca. 143 Hz.

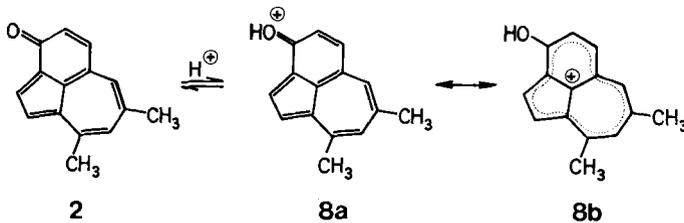
³⁾ Die Restkopplungen betragen bei selektiver Entkopplung von $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ca. 144,8, 9,6 und 7,8 Hz.



Fig. 3. 75,46-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** in CDCl_3 (unentkoppelt)

lung mit den direkt gebundenen Protonen zwei Quadruplette mit $^1J(\text{C}, \text{H}) = 127,7$ Hz, deren unterschiedliche Feinstrukturen auf der vicinalen Kopplung mit H–C(8) bzw. H–C(6) und H–C(8) entsprechend ihrer Stellung am Siebenring beruhen. H₃C–C(9) (25,0 ppm) koppelt über drei Bindungen mit H–C(8) und erscheint deshalb als Ferndoublet eines Quadrupletts ($^3J(\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9), \text{H}-\text{C}(8)) \approx 5,7$ Hz). Die dreifache Aufspaltung des Quadrupletts bei tieferem Feld (28,8 ppm, H₃C–C(7)) kommt dadurch zustande, dass die Kopplungskonstanten der vicinalen Kopplungen von H₃C–C(7) mit H–C(6) und H–C(8) ungefähr gleich gross sind ($^3J(\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7), \text{H}-\text{C}(6)) \approx ^3J(\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7), \text{H}-\text{C}(8)) \approx 5,7$ Hz), was zu dem Erscheinungsbild eines Ferntripletts von einem Quadruplett führt. Das ¹³C-NMR.-Spektrum von **2** in CF₃CO₂D sowie die ¹³C-NMR.-Spektren des partiell hydrierten Benzazulenons **7** in CDCl₃ und CF₃CO₂D wurden in ähnlicher Weise zugeordnet.

In Trifluoressigsäure wird **2** durch Protonierung am O-Atom in das mesomeriestabilisierte Kation **8** übergeführt [2d]. Während die positive Ladung im iso- π -



elektronischen Phenaleniumkation **5** aufgrund der D_{3h} -Symmetrie gleichmässig über das tricyclische Ringsystem verteilt ist, ergeben einfache HMO-Rechnungen für das unsymmetrische Benz[*cd*]azuleniumkation **6** eine schwerpunktmässige Lokalisierung der positiven Ladung im Siebenring sowie eine relativ hohe Ladungsdichte im Fünfring [2a] [10]. Diese Voraussage wird durch das ¹H-NMR.-Spektrum von **8** bestätigt (Fig. 2, Tab. 2). Wie aus den Unterschieden der ¹H-chemischen Verschiebungen in CDCl₃ und CF₃CO₂D hervorgeht, werden die Siebenring-Protonen in Trifluoressigsäure am stärksten entschirmt (ca. 1,26 ppm relativ zur chemischen Verschiebung in CDCl₃), wogegen die Fünfring-Protonen die geringste Verschiebungsdifferenz aufweisen.

Im Zusammenhang mit der Frage der Ladungsverteilung sind neben den ¹H- insbesondere die ¹³C-chemischen Verschiebungen von Interesse, da der ¹³C-Kern noch empfindlicher als das Proton auf Änderungen der Ladungsdichte reagiert.

Tabelle 2. ¹H-NMR.-spektroskopische Daten von **2** in CDCl₃ (I) und CF₃CO₂D (II)^a

	H–C(1)	H–C(2)	H–C(4)	H–C(5)	H–C(6) ^b	H–C(8) ^b	H ₃ C–C(7)	H ₃ C–C(9)
I	7,18 (4,7)	8,08 (4,7)	6,82 (9,5)	7,40 (9,5)	7,62	7,58	2,77	2,94
II	7,51 (5,4)	8,12 (5,4)	7,63 (9,2)	8,17 (9,2)	8,87	8,85	3,16	3,28
I-II	–0,33	–0,04	–0,81	–0,77	–1,25	–1,27	–0,39	–0,34

^a) In Klammern: $J(AB)$. ^b) Zuordnung vertauschbar.

Ergänzend zu den bereits existierenden HMO- [10] und π -Variations-SCF- ('self-consistent-field')-Rechnungen [2a] des unsubstituierten Benz[cd]azuleniumkations **6** wurde eine Neuberechnung der Elektronendichte für das 3-Hydroxybenz[cd]azuleniumkation **9** mit Hilfe des semiempirischen Verfahrens nach *Parriser-Parr-Pople* durchgeführt, wobei die Geometrie des tricyclischen Ringsystems nach einem kombinierten Kraftfeld- π -MO-Verfahren (Programm *MMPI* von *Allinger*) optimiert wurde.

Wie aus dem Ladungsdichtediagramm (*Fig. 4*) hervorgeht, sind nur 77,7% der positiven Ladung über das tricyclische C-Gerüst verteilt, während 22,3% der Ladung am O-Atom lokalisiert sind. Der Oniumcharakter des iso- π -elektronischen 1-Hydroxy-phenaleniumkations beträgt dagegen nur 9,7% [11].

In beiden Kationen alternieren die Ladungsdichten an den C-Atomen entlang der Peripherie mit Ausnahme einer Sprungstelle bei C(9a) im 3-Hydroxybenz[cd]-azuleniumkation. Die Alternanz der Ladungsdichten kehrt wieder in den ^{13}C -Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ ($=\delta_{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}} - \delta_{\text{CDCl}_3}$) von **8**, wobei diejenigen C-Atome, welche eine geringere Ladungsdichte besitzen als ihre Nachbarn, die grössere Tieffeldverschiebung erfahren. C(6) und C(8) werden gemäss ihrer hohen Beteiligung an der Delokalisierung der positiven Ladung ($1-\rho=0,133, 0,114$) neben C(9a) am stärksten entschirmt (16,8, 17,5 ppm), wogegen die Tieffeldverschiebung des dazwischenliegenden C(7) geringer ausfällt ($\Delta\delta=8,5$), da die positive Ladung dort zu einem kleineren Anteil lokalisiert ist ($\Delta\rho=0,089$). Im Vergleich hierzu ergibt sich für C(9) eine weniger befriedigende Korrelation. Trotz der grösseren positiven Partialladung ($\Delta\rho=0,114$) weist dieses C-Atom eine geringere Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta=7,5$) auf als C(7).

Im Sechsering entsprechen lediglich die Tieffeldverschiebungen von C(5) (5,7 ppm) und, als gemeinsames C-Atom mit dem Siebenring, C(5a) (1,7 ppm) den erwarteten Änderungen in den Elektronendichten, während C(4), welches von allen positivierten C-Atomen den geringsten Ladungsanteil besitzt ($\Delta\rho=0,011$),

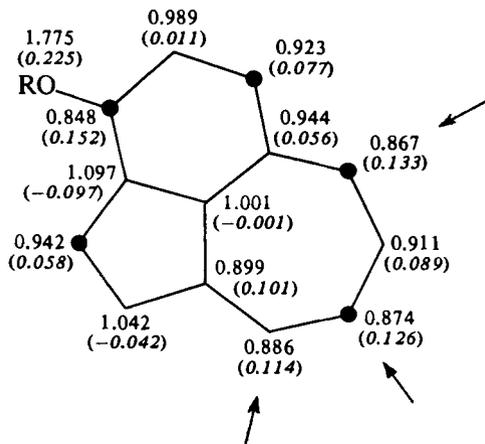


Fig. 4. π -SCF-Elektronendichten des 3-Hydroxybenz[cd]azuleniumkations (in Klammern: $\Delta\rho$; die Stellen geringster Elektronendichte im Siebenring sind mit Pfeilen gekennzeichnet)

gegenüber dem unprotonierten Keton stärker abgeschirmt ist ($\Delta\delta = 5,3$; Hochfeldverschiebung). Die grösste Diskrepanz tritt bei C(3) auf, wo allerdings ein Vergleich zwischen der Änderung der chemischen Verschiebung und dem Ladungsdichteunterschied aufgrund des Substituentenwechsels – Umwandlung der CO-Gruppe in eine Enolgruppe – unzulässig ist.

Eine relativ gute Korrelation erhält man wiederum im Fünfring für C(2) ($\Delta\delta = 3,7$, $\Delta\rho = 0,058$), während die Hochfeldverschiebung von C(2a) ($\Delta\delta = -0,4$) nur dem Vorzeichen nach der erhöhten Elektronendichte an dieser Stelle entspricht ($\Delta\rho = -0,097$). C(1) sowie das zentrale C-Atom C(9b), die wie C(2a) eine negative Partiaalladung tragen, sind zu tieferem Feld verschoben, was bei C(1) ($\Delta\delta = 10,3$) nicht allein mit der Annahme zu erklären sein dürfte, dass die Elektronendichte in der unprotonierten Verbindung an dieser Stelle grösser ist als im Kation.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass diejenigen C-Atome (mit Ausnahme von C(3), welche in *Figur 4* mit einem ausgefüllten Kreis gekennzeichnet sind und nach der MO-Rechnung geringere Elektronendichten als ihre Nachbarn besitzen, beim Wechsel des Lösungsmittels von CDCl_3 nach $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ auch die grösseren Tieffeldverschiebungen erfahren, da die positive Ladung dort bevorzugt delokalisiert ist.

Ein direkter Vergleich der für das 3-Hydroxybenz[cd]azuleniumkation berechneten Ladungsdichte mit den in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ gemessenen ^{13}C -chemischen Verschiebungen des 7,9-Dimethyl-3H-benz[cd]azulen-3-ons erweist sich aufgrund der Methylsubstitution als problematisch.

Eine versuchsweise durchgeführte Korrektur der experimentellen δ -Werte unter Verwendung der von *Braun & Kinkeldei* [5] aus dem Vergleich von 4- und 6-Methylazulen erhaltenen Verschiebungsinkrementen ergibt die in *Tabelle 3* angegebenen ^{13}C -chemischen Verschiebungen für den Azulen Kern von 2.

Wird entsprechend *Tabelle 3* eine gruppenweise Unterteilung der C-Atome nach der Ringgrösse vorgenommen, so ist zu erkennen, dass die Verteilung der positiven Ladung qualitativ recht gut durch die ^{13}C -chemische Verschiebung wiedergegeben wird. Bei tiefstem Feld erscheinen neben C(3), welches aufgrund seines elektronegativen Substituenten eine Sonderstellung einnimmt, sowie C(5), die ausschliesslich (C(6), C(7), C(8), C(9)) oder teilweise (C(9a)) dem Siebenring angehörenden C-Atome, gefolgt von Teilen des Sechsrings (C(4), C(5a), C(9b)). Dazwischen liegt C(2), während C(1) und C(2a) als weitere Vertreter des Fünfrings bei hohem Feld am Ende der Reihe auftreten.

Zum besseren Vergleich wurden die gemessenen, jedoch für die CH_3 -Substitution an C(7) und C(9) korrigierten ^{13}C -chemischen Verschiebungen (*Tab. 3*) gegen die berechneten Elektronendichten einschliesslich der theoretischen Korrelationsgeraden⁴⁾ nach *Lauterbur* [12] und *Spiesecke & Schneider* [13] aufgetragen (*Fig. 6*). Die graphische Darstellung zeigt, dass C(4), C(5a), C(7), C(8) und C(9) nahezu quantitativ mit den π -Elektronendichten korrelieren, während die anderen C-Atome, insbesondere C(1), C(2a), C(3), C(9a) und C(9b) gegenüber den berechneten Werten zu tieferem Feld verschoben sind.

Es ist bekannt, dass die ^{13}C -chemische Verschiebung zwar in hohem Masse,

4) $\Delta\delta = 160 \cdot \Delta\rho$.

Tabelle 3. Experimentelle und berechnete ^{13}C -chemische Verschiebungen von **2** in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ($\delta_{\text{C}} = 128,5 + 160 \cdot \Delta\rho$)^{a)}

	ρ (π -SCF)	$\Delta\rho$	$160 \cdot \Delta\rho$	δ_{C} (ber.)	δ_{C} (exper.)	Inkrement (7- CH_3 + 9- CH_3)	δ_{C} (korr.)
C(1)	1,042	-0,042	-6,72	121,8	128,8	-2,4	131,2
C(2)	0,942	0,058	9,28	137,8	139,7	-3,1	142,8
C(2a)	1,097	-0,097	-15,52	113,0	126,6	0,6	126,0
C(3)	0,152	0,152	24,32	152,8	169,7		169,7
C(4)	0,989	0,011	1,76	130,3	131,5		131,5
C(5)	0,923	0,077	12,32	140,8	146,3		146,3
C(5a)	0,944	0,056	8,96	137,5	137,5	-0,5	138,0
C(6)	0,867	0,133	21,28	149,8	152,2	0,5	151,7
C(7)	0,911	0,089	14,24	142,7	155,9	10,8	145,1
C(8)	0,874	0,126	20,16	148,7	154,0	5,0	149,0
C(9)	0,886	0,114	18,24	146,7	155,3	9,2	146,1
C(9a)	0,899	0,101	16,16	144,7	160,1	5,2	165,3
C(9b)	1,001	0,001	-0,16	128,3	139,0	2,7	141,7

^{a)} δ_{C} (Benzol) aus [17] (ohne Korrektur für das Lösungsmittel $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$).

jedoch nicht ausschliesslich von der Elektronendichte beeinflusst wird (Substituenteneffekte, Bindungsänderungen, Nichtplanarität u. a.), weshalb δ_{C} vs. Ladungsdichte-Korrelationen lediglich eine Näherung darstellen und daher mit Vorsicht angewendet werden müssen [14].

Die Wahl des Proportionalitätsfaktors (160 ppm pro Elektron) [13] für die lineare Korrelation der experimentellen ^{13}C -chemischen Verschiebungen mit den π -Ladungsdichten (Orientierungsgerade in Fig. 5) wurde willkürlich getroffen. Er ist weitgehend von der jeweilig verwendeten MO-Methode abhängig und kann unterschiedliche Werte für einzelne Verbindungsklassen annehmen [15].

Somit stellt die Korrelation der ^{13}C -chemischen Verschiebungen mit den π -Elektronendichten neben anderen und umfangreicheren Verfahren eine begrenzte, jedoch durchaus brauchbare Methode für die qualitative Untersuchung der Ladungsdichte in einer Molekel dar.

In Übereinstimmung mit der MO-Rechnung haben die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt, dass die positive Ladung im 3-Hydroxybenz[*cd*]azuleniumkation unsymmetrisch über die Molekel verteilt ist, wobei die C-Atome des Sieben- und Sechsrings den grössten Anteil an positiver Ladung besitzen. Dies folgt aus der Abschirmung der C- und H-Atome, die im Fünfring am grössten und im Siebenring am kleinsten ist.

Die Zunahme der vicinalen (H, H)-Kopplungskonstante im Fünfring (CDCl_3 : 4,7; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$: 5,4 Hz) bei Protonierung von **2** lässt auf einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter der C(1), C(2)-Bindung schliessen, welche nach der π -SCF-MO-Rechnung für das 3-Hydroxybenz[*cd*]azuleniumkation die kürzeste Bindungslänge in der Molekel aufweist (1,36 Å), während die Bindungen zu den Nachbaratomen deutlich aufgeweitet sind (C(1)–C(9a): 1,45 Å; C(2)–C(2a): 1,46 Å). Im Siebenring ist eine Alternanz der Bindungslängen kaum vorhanden, und es herrscht weitgehend Bindungsausgleich. Diese Charakteristik trifft auch für das unsubstituierte Benz[*cd*]azuleniumkation zu.

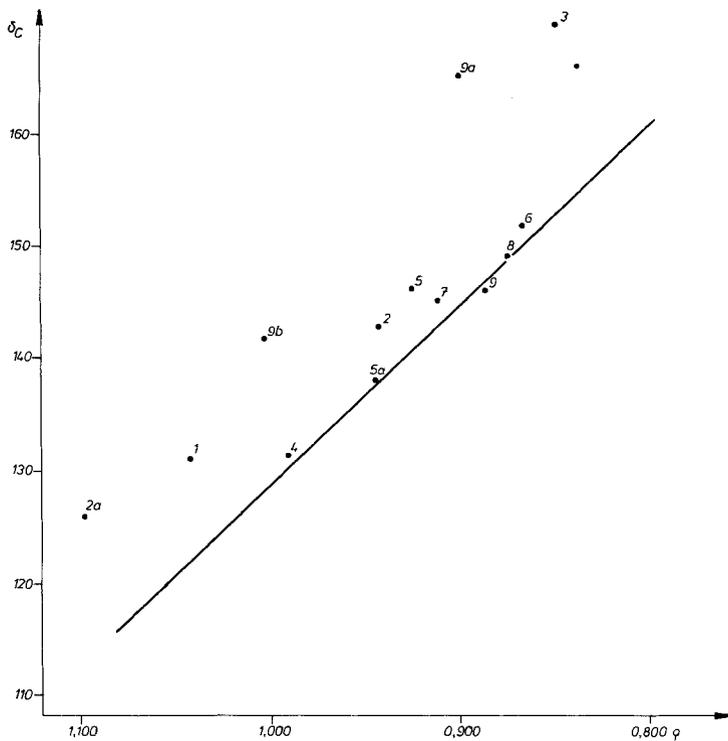
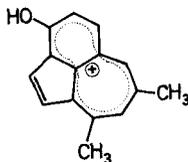


Fig. 5. Korrelation der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von **2** in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ (korrigiert für CH_3 -Substitution mit den π -SCF-Ladungsdichten des 3H-3-Hydroxybenz[cd]azuleniumkations) (Eingezeichnet ist die theoretische Korrelationsgerade nach [12] [13]; die Nummern entsprechen den C-Atomen)

Demnach ist die C(1),C(2)-Doppelbindung im Vergleich zu den restlichen π -Bindungen stärker lokalisiert und nimmt in geringerem Masse an der Konjugation des π -Elektronensystems bzw. der Delokalisierung der positiven Ladung teil, womit das 3-Hydroxybenz[cd]azuleniumkation als ein Benztropyliumion **8c** mit ankondensiertem Fünfring angesehen werden kann.



8c

Eine zum Vergleich durchgeführte Modellrechnung⁵⁾ zweier Partialstrukturen des 3-Hydroxybenz[cd]azuleniumkations, nämlich des Hydroxymethylenazule-

⁵⁾ π -SCF-Verfahren nach Parriser-Parr-Pople. Es wurde die gleiche Geometrie zugrunde gelegt, die für den Tricyclus nach einem kombinierten Kraftfeld- π -MO-Verfahren (Programm MMPI von Allinger) optimiert wurde.

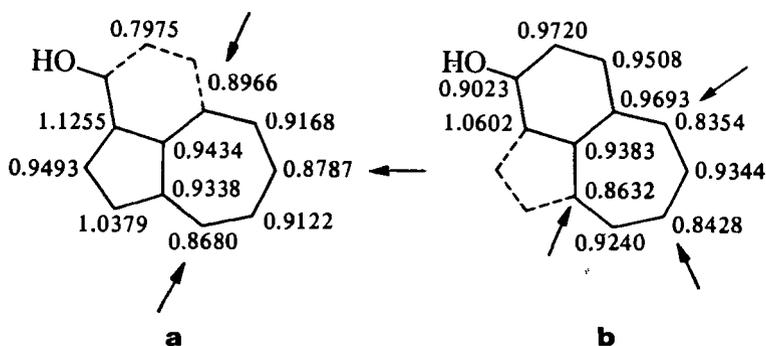


Fig. 6. Elektronendichten des 1-(Hydroxymethyliden)azulenium (a) und 2-Hydroxybenzotropyliumkations (b) nach π -SCF (die Stellen geringster Elektronendichten im Siebenring sind mit Pfeilen gekennzeichnet)

niumions (Fig. 6a) sowie des Hydroxybenzotropyliumions (Fig. 6b), worin die Doppelbindungen des Sechs- bzw. Fünfrings ausgelassen worden sind, unterstützt diese Auffassung.

Die Orte niedrigster Elektronendichte sind in der Teilstruktur **b** die gleichen wie im 3-Hydroxybenz[cd]azuleniumkation, was bei **a** nicht der Fall ist. Dieser Unterschied zeigt sich deutlich im ^{13}C -NMR.-Spektrum der konjugierten Säure des gesättigten und die Teilstruktur **a** repräsentierenden Ketons **7**. Darin sind die quartären Siebenring-C-Atome C(5a), C(7) und C(9) stärker entschirmt als die tertiären C-Atome C(6) und C(8).

Mit Ausnahme vom C(1), C(2a), C(9a) und C(9b), die bereits im ungesättigten Keton **7** eine schlechte Korrelation ergaben, entsprechen die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Fünf- und Siebenring-C-Atome den dort herrschenden Elektronendichten (Fig. 7), nachdem der Substituenteneffekt der Alkylgruppen in 5a-, 7- und 9-Position unter Verwendung von Substituenteninkrementen, die sich aus den Verschiebungsdifferenzen zwischen Azulen und 4,6,8-Trimethylazulen ergeben [5], annähernd eliminiert worden ist (Tab. 4).

Tabelle 4. Experimentelle und berechnete ^{13}C -chemische Verschiebungen von **7** in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$

	ρ (π -SCF)	$\Delta\rho$	$160 \cdot \Delta\rho$	δ_{C} (ber.)	δ_{C} (exper.)	Inkrement	δ_{C} (korr.)
C(1)	1,0379	-0,0379	-6,1	122,4	127,8	-2,0	129,8
C(2)	0,9493	0,0507	8,1	136,6	134,9	-4,5	139,4
C(2a)	1,1255	-0,1255	-20,1	108,4	121,2	-2,0	123,2
C(3)	0,7975	0,2025	32,4	160,9	184,7	-	-
C(4)					31,5	-	-
C(5)					33,9	-	-
C(5a)	0,8966	0,1034	16,5	145,0	152,4	8,8	143,6
C(6)	0,9168	0,0832	13,3	141,8	144,2	4,2	140,0
C(7)	0,8787	0,1213	19,4	147,9	159,3	8,9	150,4
C(8)	0,9122	0,0878	14,0	142,5	140,6	4,2	136,4
C(9)	0,8680	0,1320	21,1	149,6	156,2	8,8	147,4
C(9a)	0,9338	0,0662	10,6	139,1	152,0	-4,0	156,0
C(9b)	0,9434	0,0566	9,1	137,6	149,7	-4,0	153,7

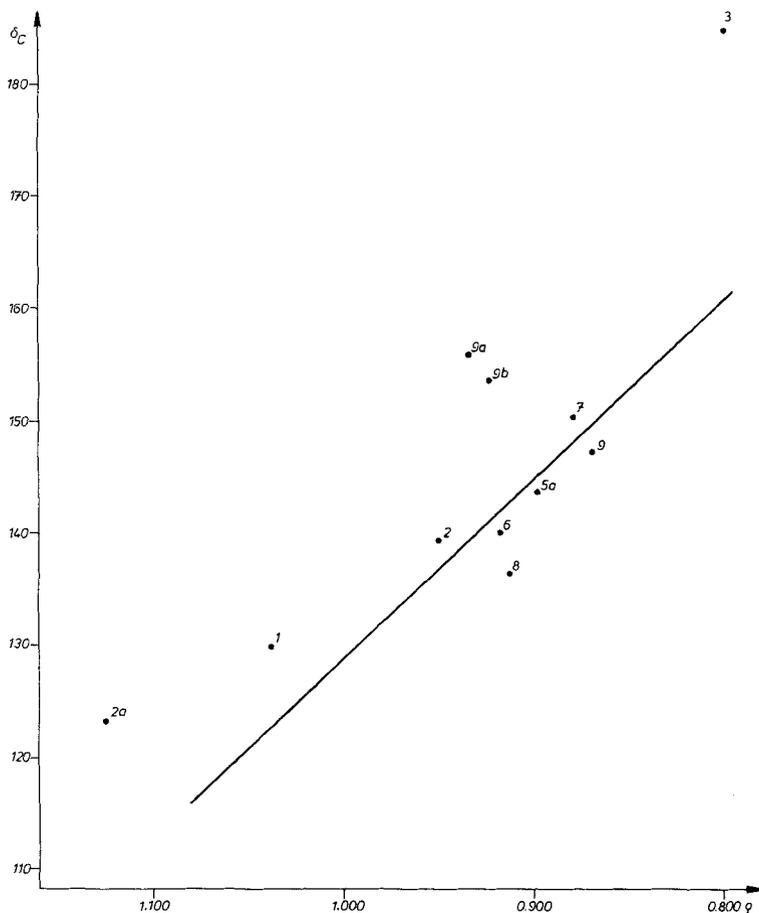


Fig. 7. Korrelation der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von 7 ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, korrigierte Werte) mit den π -SCF-Ladungsdichten des 1-Hydroxymethylenazuleniumkations (Fig. 6a) (eingezeichnet ist die theoretische Korrelationsgerade nach [12] [13]; die Nummern entsprechen den C-Atomen)

Der BASF Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für die Förderung unserer Untersuchungen. Frau G. Jost danken wir für die ^{13}C -NMR.-Spektren, Frau B. Gotta und Herrn D. Holzmann für die Elementaranalysen, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der ^1H -breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR.-Spektren der Verbindungen **2** und **7** in CDCl_3 und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ erfolgte mit einem *Bruker-HX-90-E*-Spektrometer, ausgerüstet mit einer Pulseinheit sowie einem *BNC-12*-Computer. Es wurden einheitlich 0,16M-Lösungen in 10-mm-Probenröhrchen gemessen. Die selektive Entkopplung von **2** in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ wurde auf dem gleichen Gerät durchgeführt. Für die entsprechende Messung in CDCl_3 diente ein *Bruker-WM-250*-Spektrometer (62,89 MHz). Die unentkoppelten ^{13}C -NMR.-Spektren von **2** und **7** in CDCl_3 wurden auf einem *Bruker-WH-300-5*), das unentkoppelte ^{13}C -NMR.-Spektrum von **2** in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ auf einem *Bruker-WH-400*-Gerät⁵⁾ aufgenommen.

Bezüglich der Genauigkeit der Kopplungskonstanten siehe *Tabelle 1*. Die Aufnahme der ^1H -NMR.-Spektren erfolgte gleichfalls in 0,16M-Lösung auf einem *Bruker-HX-90*-Spektrometer (90 MHz). Als interner Standard diente in allen Fällen TMS. Zur Feld-Frequenz-Stabilisierung wurde jeweils die Deuteriumresonanz des Lösungsmittels verwendet.

Die Synthese der Verbindungen **2** und **7** sind in [2d] bzw. [16] beschrieben.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *D. H. Reid*, *Ann. Rev., Chem. Soc.* 19, 274 (1965); b) *I. Murata*, in 'Topics in Nonbenzenoid Chemistry', Bd. I, S. 159, Wiley & Sons, New York 1973; c) *S. Hünig & E. Wolff*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 732, 7 (1970); d) *S. Hünig & E. Wolff*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 732, 26 (1970).
- [2] a) *V. Boekelheide & C. D. Smith*, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3950 (1966); b) *S. Kuroda, M. Sugimori, S. Kawahigashi, N. Matuzaki, T. Nishiyama & S. Hirooka*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 1893 (1981); c) *S. Kuroda, N. Funamizu & Y. Kitahara*, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3197; d) *R. Neidlein & W. Kramer*, *Helv. Chim. Acta* 65, 280 (1982).
- [3] a) *R. Pettit*, *Chem. Ind.* 1956, 1306; b) *R. Pettit*, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1972 (1960); c) *M. E. Dyatkina & E. M. Shustorovitch*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 117, 1021 (1957); d) *R. Zahradnik, J. Michl & J. Koucky*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 29, 1932 (1964).
- [4] *K. Hafner & H. Schaum*, *Angew. Chem.* 75, 90 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed.* 2, 95 (1963).
- [5] *S. Braun & J. Kinkeldei*, *Tetrahedron* 33, 1827 (1977).
- [6] *P. R. Wells, K. G. Penman & L. D. Rae*, *Aust. J. Chem.* 33, 2221 (1980).
- [7] *T. A. Holak, S. Sadigh-Esfandiary, F. R. Carter & D. J. Sardella*, *J. Org. Chem.* 45, 2400 (1980).
- [8] *R. J. Highet & J. M. Edwards*, *J. Magn. Res.* 17, 336 (1975).
- [9] *A. J. Jones, D. M. Grant & K. F. Kuhlmann*, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5013 (1969).
- [10] *R. Zahradnik*, *Angew. Chem.* 77, 1097 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed.* 4, 1093 (1965).
- [11] *S. Hünig & E. Wolff*, *Chimia* 22, 33 (1968).
- [12] *P. C. Lauterbur*, *Tetrahedron Lett.* 1961, 274.
- [13] *H. Spiesscke & W. G. Schneider*, *Tetrahedron Lett.* 1961, 468.
- [14] *D. G. Farnum*, *Adv. Phys. Chem.* 11, 123 (1975); s. auch *G. L. Nelson & E. A. Williams*, *Progr. Phys. Org. Chem.* 12, 229 (1976).
- [15] *H. Baumann & H. Olsen*, *Helv. Chim. Acta* 63, 2202 (1980).
- [16] *R. Neidlein & W. Kramer*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1760.
- [17] *P. C. Lauterbur*, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1838 (1961).

⁵⁾ Herrn Dr. *P. Kunzelmann* und Frau *G. Rissmann*, Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg sowie der *Bruker Spektrospin AG*, Zürich-Fällanden, danken wir für die Aufnahme der Spektren.