

NMR-SPEKTREN VON CYCLOPROP(a)ACENAPHTHYLENEN<sup>1</sup>

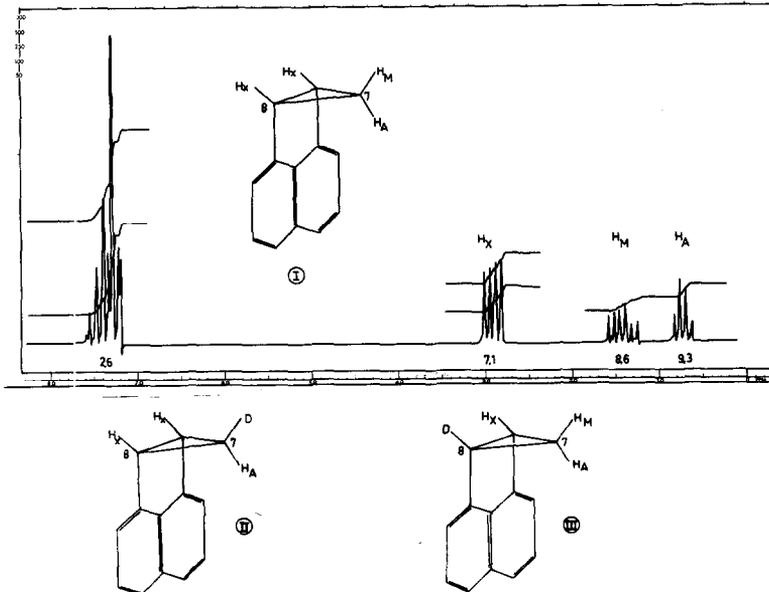
Valentin Rautenstrauch und Frank Wingler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heidelberg

(Received 20 October 1965)

Im Rahmen von Untersuchungen über das Verhalten von Lithium-Derivaten des Cycloprop(a)acenaphthylens (I)<sup>2</sup> wurden die Strukturen und Konfigurationen verschiedener am Dreiring substituierter Verbindungen anhand der NMR-Spektren, über die wir an dieser Stelle kurz berichten, bewiesen.

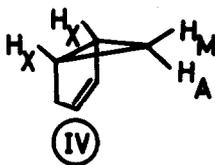
Das NMR-Spektrum von I zeigt neben den aromatischen Protonen bei  $\tau=2.6-2.7$  (6 Protonen) gut getrennt die benzylständigen Wasserstoffe bei  $\tau_X=7.1$  (2 Protonen) und die beiden sterisch verschiedenen Methylenprotonen bei  $\tau_M=8.6$  und  $\tau_A=9.3$  (je ein Proton). Da das endo-Proton dem Naphthalin-Kern zugewandt ist und somit in einem Bereich liegen kann, in dem das induzierte dem angelegten Feld entgegenwirkt, ordnen wir das Signal bei höchstem Feld dem endo-Proton  $H_A$  zu:

Abb. 1  
NMR-Spektrum des Cycloprop(a)acenaphthylens in  $\text{CCl}_4$



Aus den Spektren der deuterierten Verbindungen II und III entnehmen wir  $J_{AM}=4\text{Hz}$ ,  $J_{AX}=4\text{Hz}$  und  $J_{MX}=8\text{Hz}$ . Da an Dreiringen cis-Protonen stärker als trans-Protonen koppeln<sup>3</sup>, identifizierten wir  $J_{AX}$  und  $J_{MX}$  dementsprechend.

Diese Zuordnung wird noch durch das NMR-Spektrum des von G. Wittig und F. Winkler<sup>4</sup> hergestellten [3.1.0]-Bicyclohexens (IV) unterstützt. Der endo-Wasserstoff (Quartett bei  $\tau_A=10.3$ ) absorbiert ebenfalls bei höherem Feld als der exo-Wasserstoff (Sextett bei  $\tau_M=9.24$ ). IV zeigt die gleichen Kopplungskonstanten wie I ( $J_{AM}=4\text{Hz}$ ,  $J_{AX}=4\text{Hz}$ ,  $J_{MX}=8\text{Hz}$ ).

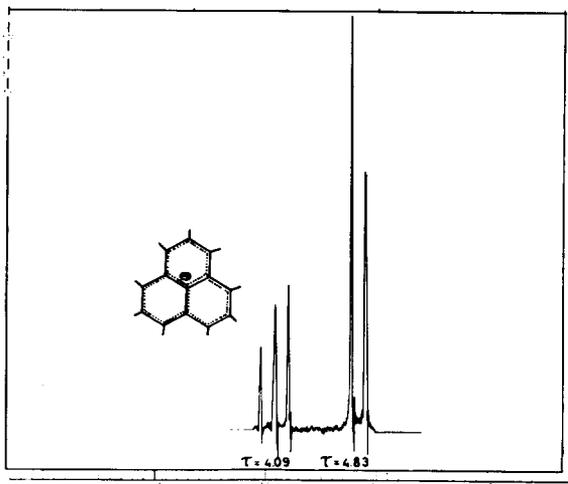


Die exo-Konfiguration der in der Tabelle aufgeführten Derivate ergab sich aus der verbleibenden kleineren Konstante  $J_{AX}$ , die durchweg von der Größenordnung 2.0 bis 5.1 Hz war. Am 7-Deutero- und am 7-Cyano-cycloprop(a)acenaphthylen, von denen beide Isomere vorliegen, sind sowohl  $J_{AX}$  als auch  $J_{MX}$  wenig gegenüber den Kopplungskonstanten des unsubstituierten Kohlenwasserstoffes verändert.

In diesem Zusammenhang schien es von Interesse, das NMR-Spektrum des Phenalenyllithiums<sup>5</sup>, das aus Phenalen und Methyllithium in Äther gut zugänglich ist, zu messen. Die symmetrische Struktur des Phenalenyl-Anions geht aus dem Spektrum, das nur zwei Arten von Protonen bei  $\tau = 4.09$  und  $\tau = 4.83$  im Verhältnis 3:6 zeigt, eindeutig hervor.

Abb. 2

NMR-Spektrum des Phenalenyl-lithiums in Äther



## CHEMISCHE VERSIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER CYCLOPROPYL-PROTONEN

(Gemessen mit Varian A 60,  $\tau$ -Werte sind auf Tetramethylsilan bezogen)

Derivat	$\tau_X$	$\tau_H$	$\tau_A$	$J_{AH}$	$J_{AX}$	$J_{HX}$	Solvens
	7.11	8.60	9.29	4.0	4.0	8.0	CCl <sub>4</sub>
	7.11	-	9.30	-	4.0	-	CCl <sub>4</sub>
	7.11	8.60	-	-	-	8.0	CCl <sub>4</sub>
	7.12	8.61	9.30	4.1	4.0	8.0	CCl <sub>4</sub>
	7.39	-	8.80	-	2.5	-	CCl <sub>4</sub>
	6.69	-	7.32	-	2.0	-	CCl <sub>4</sub>
	6.72	-	7.64	-	2.5	-	CCl <sub>4</sub>
	6.78	8.7	8.80	4.3	4.3	8.5	CCl <sub>4</sub>
	6.73	-	8.72	-	4.0	-	CCl <sub>4</sub>
	6.56	-	8.31	-	3.0	-	CCl <sub>4</sub>
	6.48	7.74	8.83	3.8	5.1	8.4	CCl <sub>4</sub>
	6.46	-	8.70	-*	3.1	-	CDCl <sub>3</sub>
	6.68	7.80	-	-	-	7.5	CDCl <sub>3</sub>
	7.2	-	7.9	-	2.0	-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN
	6.75	-	7.90	-	3.5	-	CCl <sub>4</sub>
	6.60	-	-	-	-	-	CCl <sub>4</sub>

REFERENCES

1. Teil der Dissertat. V.Rautenstrauch, Univ. Heidelberg 1962.
2. G.Wittig, V.Rautenstrauch und F.Wingler, Tetrahedron, im Druck.
3. J.D.Roberts, D.J.Patel und M.E.H.Howden, J.Am.Chem.Soc., 85, 3218 (1963); T.Shono, T.Morikawa, A.Oku und R.Oda, Tetrahedron Letters, 1964, 791; J.D.Graham und M.T. Rogers, J.Am.Chem.Soc., 84, 2249 (1962); vgl. auch U.Schöllkopf und H.Küppers, Tetrahedron Letters, 1963, 105; E.Müller, H.Kessler und H.Suhr, Tetrahedron Letters, 1962, 423.
4. G.Wittig und F.Wingler, Chem.Ber. 97, 2146 (1964).
5. V.Boekelheide und C.E.Larrabee, J.Am.Chem.Soc., 72, 1245 (1950).