

NMR-SPEKTREN VON CYCLOPROP(a)ACENAPHTHYLENEN¹

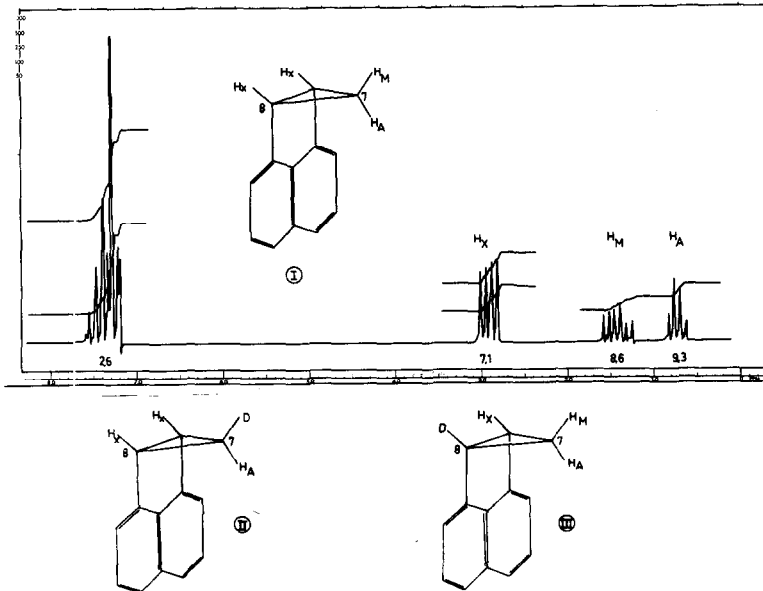
Valentin Rautenstrauch und Frank Wingler
Institut für Organische Chemie der Universität
Heidelberg

(Received 20 October 1965)

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

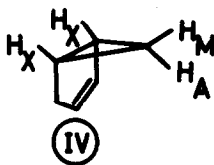
Das NMR-Spektrum von I zeigt neben den aromatischen Protonen bei $\tau=2.6-2.7$ (6 Protonen) gut getrennt die benzylständigen Wasserstoffe bei $\tau_X=7.1$ (2 Protonen) und die beiden sterisch verschiedenen Methylenprotonen bei $\tau_M=8.6$ und $\tau_A=9.3$ (je ein Proton). Da das endo-Proton dem Naphthalin-Kern 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 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 koppeln³, identifizierten wir J_{AX} und J_{MX} dementsprechend.

Diese Zuordnung wird noch durch das NMR-Spektrum des von G. Wittig und F. Winkler⁴ 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 ($J_{AM}=4\text{Hz}$, $J_{AX}=4\text{Hz}$, $J_{MX}=8\text{Hz}$).

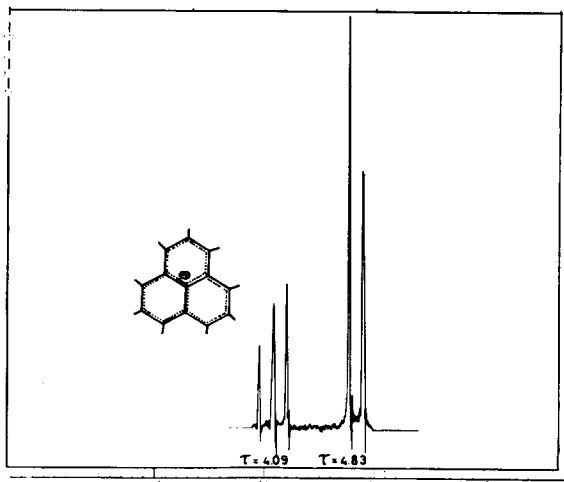


Die exo-Konfiguration der in der Tabelle aufgeführten Derivate ergab sich aus der verbleibenden kleineren Konstante J_{AX} , die durchweg von der Größenordnung 2.0 bis 5.1 Hz war. Am 7-Deutero- und am 7-Cyano-cycloprop(a)acenaphthylen, von denen beide Isomere vorliegen, sind sowohl J_{AX} als auch J_{MX}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

In diesem Zusammenhang schien es von Interesse, das NMR-Spektrum des Phenalenyllithiums⁵, 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, τ -Werte sind auf Tetramethylsilan bezogen)

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

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).