

PMR - SPEKTROSKOPIE UNGESÄTTIGTER RINGSYSTEME III *

DIE SPEKTREN CYCLISCHER DIENE UND TRIENE

H. Günther und H. H. Hinrichs

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

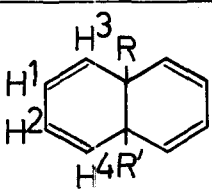
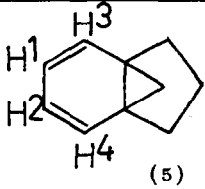
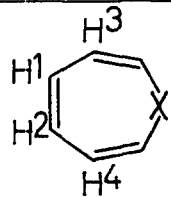
(Received 20 December 1965)

In Verbindung mit Untersuchungen zur Struktur überbrückter Cyclo-decapentaene¹⁾ und zur Benzoloxid-Oxepin-Valenztautomerie²⁾ haben wir die PMR-spektroskopischen Eigenschaften cyclischer Hexadien-(1.3)- und Heptatrien-(1.3.5)-Systeme bestimmt. Die Ergebnisse sind im Zusammenhang mit synthetischen Arbeiten über Norcaradien-Cycloheptatrien Valenztautomere³⁾⁴⁾ von Interesse und sollen hier kurz mitgeteilt werden.

In Tabelle 1 sind die Parameter der ¹H-NMR-Spektren der von uns untersuchten Verbindungen⁵⁾ zusammengestellt. Sie wurden für (1) - (6) durch komplette Analyse der Spektren vom A₂B₂-Typ, für (7) und (8) durch partielle Analyse für β- und γ-Protonen und für (9) durch komplette Analyse des A₂B₂C₂-Systems erhalten⁶⁾.

*) Teil der geplanten Dissertation von H. H. Hinrichs. II. Mitteilung dieser Reihe siehe Anmerk. 2).

T A B E L L E 1 a)

A) Parameter im Cyclohexadien-(1.3)-System					
		(1) R = R' = COOCH ₃			
		(2) R-R' = -CO-O-CO-			(5)
		(3) R-R' = -CH ₂ -O-CH ₂ -			
		(4) R-R' = -CH ₂ -CH ₂ -			
	$\nu_o \delta$	J_{12}	$J_{13}=J_{24}$	$J_{14}=J_{23}$	J_{34}
(1)	11.78	5.41	9.59	0.90	0.88
(2)	22.78	5.88	9.51	0.75	0.96
(3)	19.65	5.35	9.55	0.89	0.88
(4)	25.51	5.48	9.71	0.72	1.09
(5)	21.65	5.94	9.25	0.58	1.31
B) Parameter im Cycloheptatrien-(1.3.5)-System					
		(6) X = CH ₂ ; α, α' -Dimethyl-			
		(7) X = CH ₂			
		(8) X = NCOC ₂ H ₅			
		(9) X = 0			
	$\nu_o \delta$	J_{12}	$J_{13}=J_{24}$	$J_{14}=J_{23}$	J_{34}
(6)	27.54	11.20	5.39	0.73	-0.20
(7)	24.42	11.04	5.58	0.68	-0.12 b)
(8)	35.74	11.44	5.43	0.65	-0.03
(9)	27.62	9.68	6.80	0.73	-0.16 c)
<p>a) $\nu_o \delta$ = relative chemische Verschiebung (in Hz) zwischen den Protonen H¹, H² und H³, H⁴; J = Kopplungskonstante (in Hz). Die Spektren wurden in CCl₄ (1 molar bzw. 20 Vol%) bei 60 MHz aufgenommen.</p> <p>b) Siehe Anmerk. 1) und 7). c) In CS₂ aufgenommen.</p>					

Die Gegenüberstellung läßt charakteristische Unterschiede zwischen den Kopplungskonstanten beider Systeme erkennen: $J_{12}^{\text{Dien}} < J_{12}^{\text{Trien}}$; $J_{13}^{\text{Dien}} > J_{13}^{\text{Trien}}$; $J_{34}^{\text{Dien}} > J_{34}^{\text{Trien}}$. Die Analyse des Spektrums erlaubt danach in fraglichen Fällen eine eindeutige Strukturzuordnung. Der Parameter N (= $J_{13} + J_{14}$) beträgt für die untersuchten Diene ca. 10 Hz, für die Triene dagegen nur ca. 6 Hz. Da N in vielen Fällen dem Spektrum direkt entnommen werden kann⁸⁾, ist ein Hinweis auf das Vorliegen der einen oder anderen Struktur auch auf einfache Weise erhältlich.

Beim Oxepin (9) findet man die aufgrund des nachgewiesenen Gleichgewichts mit dem Benzoloxid²⁾ zu fordernden Mittelwerte der Kopplungskonstanten. Die Temperaturabhängigkeit⁹⁾ dieser Parameter bestätigt den prinzipiell möglichen Nachweis einer schnellen Valenztautomerie zwischen Verbindungen vom Norcaradien- und Cycloheptatrientyp durch Analyse des Spektrums bei verschiedenen Temperaturen (vgl. hierzu auch Anmerk. 7)).

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Vogel für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachspende.

A N M E R K U N G E N

- 1) H. Günther, Z. Naturforschg. 20 b, 948 [1965].
- 2) H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 4085.
- 3) a) E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673; b) E. Vogel, W. Maier und J. Eimer, Tetrahedron Letters, in Vorbereitung.

- 4) E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. 87, 652, 1149 [1965].
- 5) Zur Synthese siehe: E. Vogel, W. Meckel und W. Grimme, Angew. Chem. 76, 786 [1964] (1) - (3); Anmerk. 3b) (4); Anmerk. 3a) (5); E. Vogel und H. D. Roth, unveröffentlicht (6); K. Hafner und C. König, Angew. Chem. 75, 89 [1963] (8); E. Vogel, W. A. Böll und H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609 (9). Den Herren Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Chem. W. Meckel, Dipl.-Chem. W. Maier, Dr. H. D. Roth und Dr. W. A. Böll danken wir für die Überlassung von Substanzproben.
- 6) Eine ausführliche Diskussion folgt an anderer Stelle. Alle Parameter wurden durch iterativen Angleich der berechneten an die experimentellen Spektren mit Hilfe des Rechenprogrammes LAOCOON II (S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. 41, 3863 [1964]) erhalten. Die wahrscheinlichen Fehler sind kleiner als 0.1 Hz. Die Spektren von (6) - (9) sind gegenüber Änderungen von J_{34} wenig empfindlich. Der Fehler dieses Parameters dürfte deshalb größer sein (ca. 0.2 Hz). Die Rechnungen wurden mit der IBM 7090 Rechenanlage des Rheinisch-Westfälischen Instituts für Instrumentelle Mathematik, Bonn, ausgeführt.
- 7) J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Lepoutere und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 87, 3896 [1965].
- 8) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1959, S. 147; B. Dischler und G. Englert, Z. Naturforschg. 16 a, 1180 [1961].
- 9) Über die Analyse des Oxepin-Spektrums und die Temperaturabhängigkeit der Parameter wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.