

INDIVIDUELLE ^{13}C -NMR-SPEKTREN DER VALENZISOMEREN BENZO-[2.3]-SPIRENE / SPIRO-NORCARADIENE

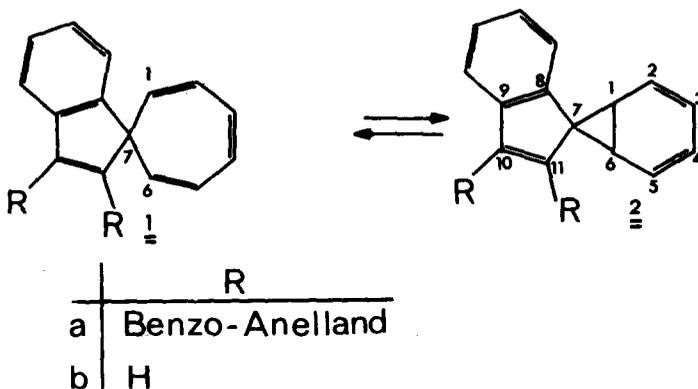
Heinz DÜrr und Helge Kober

Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität
des Saarlandes, 6600 Saarbrücken / Germany

(Received in Germany 7 February 1975; received in UK for publication 25 April 1975)

Die Valenzisomerie von Cycloheptatrien-Norcaradien stellt ein interessantes, vieluntersuchtes Problem in der organischen Chemie dar. In der letzten Zeit wurde, mit dem Aufschwung der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, diese neue Technik auch auf die Untersuchung des Valenzisomeren-Gleichgewichts von Cycloheptatrien-Norcaradien, insbesondere von Günther¹⁻⁴), angewandt. Bei den bis jetzt studierten carbocyclischen Systemen konnten die individuellen Spektren beider Valenzisomeren noch nicht beobachtet werden.

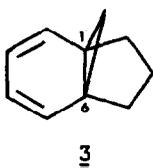
Wir berichten hier über das u.U. erste Beispiel einer Cycloheptatrien/Norcaradien-Valenzisomerie, bei dem die ^{13}C -NMR-Spektren beider Valenzisomeren registriert werden können, u.z. im Falle der Benzo-[2.3]-spirene 1a, 1b⁵). Des weiteren wird die Ermittlung der Energiebarriere zwischen den beiden Valenzisomeren 1a, 1b \rightleftharpoons 2a, 2b beschrieben.



[2.3]-Spirene 1 stellen eine faszinierende Verbindungsklasse dar, da sie neben der möglichen Valenzisomerie als Modelle der Spirokonjugation, sowie als Vorläufer für Bisorcaradiene, von großem Interesse sind ^{7,8}).

Die Synthese von $\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$ ist in l.c. ⁵⁾ publiziert worden. $\underline{1b} \rightleftharpoons \underline{2b}$ wurde durch Photolyse von Diazoinden in Benzol ⁶⁾ erhalten.

Die Messung der ¹³C-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen bestätigt eindeutig die Existenz fluktuierender Strukturen für $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$, wie wir bereits durch ¹H-NMR-Spektroskopie zeigen konnten ⁵⁾. In Abbildung 1 sind die ¹³C-NMR-Spektren bei schnellem und langsamem Austausch wiedergegeben. Die für eine Auswertung entscheidenden C-Signale für 1a treten bei 160°K bei δ 56.0 (s, C-7) und 128.3 (d, C-1,6) ppm auf. Die chemische Verschiebung der C-1,6-Atome stimmt gut mit den Werten von Cycloheptatrien (C-1,6: 120.4 ppm ⁹⁾) überein. Die Signale für die Norcaradienform 2a werden bei 16.0 (s, C-7) und 38.6 (d, C-1,6) ppm beobachtet. Diese C-1,6-Verschiebungen liegen im gleichen Be-



Bereich wie die von 3 ¹⁾. Mit fallender Temperatur erfahren die C-7- bzw. die C-1,6-Signale bei $\underline{1a,b} \rightleftharpoons \underline{2a,b}$ eine Hochfeldverschiebung (s. Tab. 1). Dies deutet darauf hin, daß die Spiro-norcaradienform 2 das energiereichere Valenzisomere darstellt, wie bereits unsere ¹H-NMR-Spektroskopie-Studien ergeben hatten ⁵⁾. Aus den Koaleszenzpunkten (s. Tab. 1) konnten mit der Formel (1) schließlich die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger ermittelt werden.

$$\Delta G^\ddagger = 4.57 T \left(10.32 + \log \frac{T}{\eta \cdot b_{ex}} \right) \left[\frac{\text{cal}}{\text{Mol}} \right] \quad (1) \quad \begin{array}{l} b_{ex} = \text{Linien-} \\ \text{breite bei} \\ \text{Austausch} \end{array}$$

Sie betragen für $\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$: $\Delta G^\ddagger = 10 \text{ kcal/Mol}$ und für $\underline{1b} \rightleftharpoons \underline{2b}$: $\Delta G^\ddagger = 8 \text{ kcal/Mol}$. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den aus ¹H-NMR-Spektren berechneten Werten für 7.7-Dicarbomethoxycycloheptatrien ¹⁰⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Tabelle 1: ^{13}C -NMR-Daten für die Valenzisomeren $\underline{1a,b} \rightleftharpoons \underline{2a,b}$ (δ_{TMS} -Werte in ppm) a,b)

Verbindung	T [°K]	C-7	C-1,6	C-2,5,3,4 (+arom.C)	$\% \Delta G^{\ddagger} \underline{2} \rightarrow \underline{1}$ c) [Kcal/Mol]
$\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$	290	47.1	108.4	153.0; 138.9; 128.9; 127.9; 127.5; 127.0; 124.5	22 9 ($T_C = 190^\circ$)
$\underline{1a}$	160	56.0 (s)	128.3 (d)		49
$\underline{2a}$		16.0 (s)	38.6 (d)		51
$\underline{1b} \rightleftharpoons \underline{2b}$	270	38.9	73.3	150.7; 143.5; 134.4; 128.8; 127.4; 126.6; 126.4; 125.5; 121.4; 119.4	20 8 ($T_C = 170^\circ$)
$\underline{1b}$	160	26.0 (s)	36.7 (d)		--

- a) Alle Spektren wurden mit der PFT-Technik unter Breitbandentkopplung in einem Bruker HX-90-Gerät aufgenommen.
- b) In Klammern sind die Multiplizitäten des "off-resonance"-Spektrums angegeben.
- c) Eine Linienformanalyse zur Bestimmung der genauen Werte ist geplant.

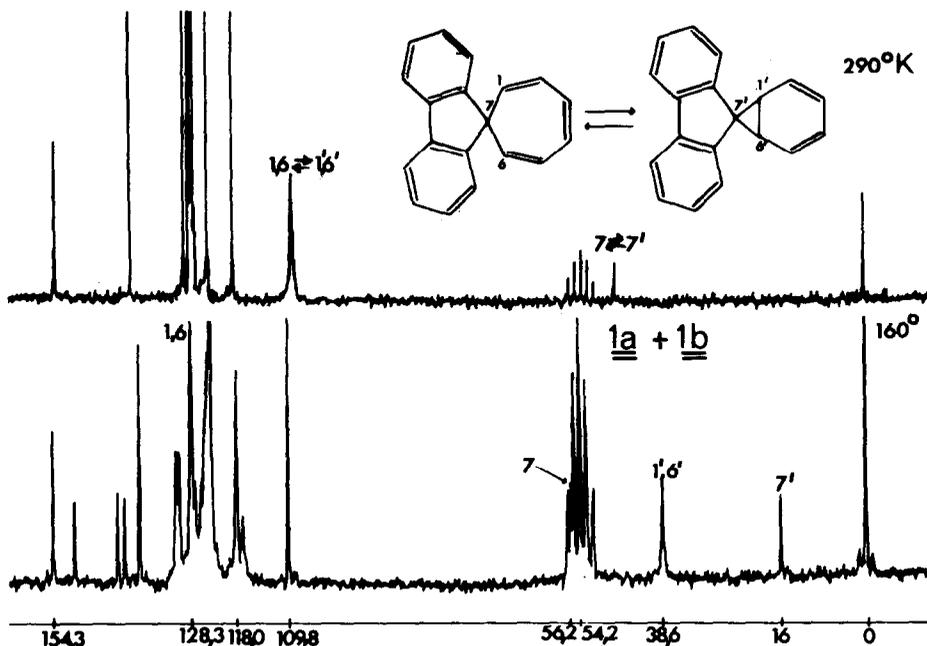


Abb. 1: C^{13} -NMR-Spektren bei 290 $^{\circ}$ K und 160 $^{\circ}$ K

Literatur:

- NMR-Spektroskopische Studien 5; 4. Mitteilung: H. Dürr, H. Kober und M. Kausch, Chem. Ber. 107, 3415 (1974).
- 1) H. Günther und G. Jikeli, Chem. Ber. 106, 1863 (1973).
 - 2) H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F.A. Straube und E. Vogel, Angew. Chem. 85, 585 (1973).
 - 3) H. Günther, W. Peters und R. Wehner, Chem. Ber. 106, 3683 (1973).
 - 4) R. Wehner und H. Günther, ibid. 107, 3149 (1974).
 - 5) H. Dürr und H. Kober, Chem. Ber. 106, 1565 (1973) und frühere Literatur.
 - 6) D. Rewicki und C. Tuchscherer, Angew. Chem. 84, 31 (1972); Int. Ed. 11 44 (1972).
 - 7) H. Dürr, H. Kober, I. Halberstadt, U. Neu, T.T. Coburn, T. Mitsuhashi und W.M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3818 (1973)
 - 8) H. Dürr, M. Kausch und H. Kober, Angew. Chem. 86, 739 (1974); Int. Ed. 13, 670 (1974).
 - 9) R. Wehner und H. Günther, Chem. Ber. 107, 3152 (1974).
 - 10) M. Görlitz und H. Günther, Tetrahedron 25, 4467 (1969).