

NACHWEIS DER FLÜKTUIERENDEN STRUKTUR EINFACHER [2.3]-SPIRENE DURCH ^{13}C -NMR-SPEKTROSKOPIE

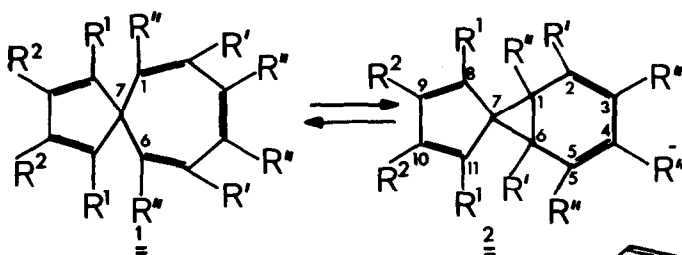
Heinz Dürr, Helge Kober und Michael Kausch

Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes

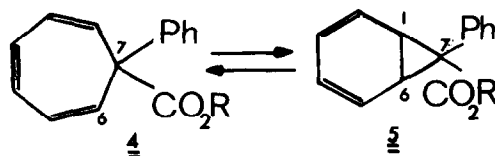
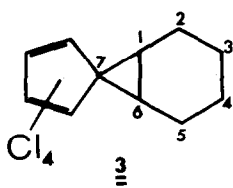
66 Saarbrücken, Germany

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

In der vorstehenden Arbeit ¹⁾ haben wir - am Beispiel der Benzo-[2.3]-spirene- den ersten Fall einer Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenzisomerie beschrieben, in dem die Einzelspektren beider Valenzisomeren im ^{13}C -NMR-Spektrum zu beobachten sind. Der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, das unsubstituierte [2.3]-Spiren 1a, das Schönleber synthetisieren konnte, wurde aufgrund seines ^1H -NMR-Spektrums als ausschließlich in der Spironorcaradienform 2a vorliegend angesehen ²⁾.



	R ¹	R ²	R'	R''
a	H	H	H	H
b	H	H	CH ₃	H
c	Cl	Cl	H	H
d	CH ₃	H	H	H
e	H	H	F	F



$\delta(1,6) = 121\text{ppm}$ $\delta(1,6) = 37\text{ppm}$
 $\delta(7) = 58\text{ppm}$ $\delta(7) = 24\text{ppm}$


In dieser Arbeit berichten wir über ^{13}C -NMR-Spektren von $\underline{1a-c} \rightleftharpoons \underline{2a-c}$, die erstmals zeigen, daß auch für das Grundsystem $\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$ sowie einfach substituierte Derivate ein Gleichgewicht der beiden möglichen Valenzisomeren $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$ vorliegt. Mit den aus l.c. ³⁾ berechenbaren Modellwerten für C-1,6- bzw. C-7 wird die Lage des Gleichgewichts für $\underline{1a-c} \rightleftharpoons \underline{2a-c}$ abgeschätzt. Alle beschriebenen Verbindungen $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$ ^{2,4)} waren bekannt. $\underline{1c} \rightleftharpoons \underline{2c}$ wurde durch Photolyse von Diazo-cyclopentadien in p-Xylol in 24% Ausbeute (Tieftemperaturkristallisation aus n-Pentan) erhalten ^{5a)}. Die ^{13}C -NMR-Spektren von $\underline{1a,c} \rightleftharpoons \underline{2a,c}$ sind bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden. Hierbei konnte für $\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$ bis jetzt keine Aufspaltung in die individuellen Spektren der Valenzisomeren erzielt werden. Wie Tab. 2 zeigt, tritt jedoch mit fallender Temperatur für die C-7- (δ 35.5 ppm) und C-1,6-Signale (δ 48.4 ppm) eine klare Abschirmung der C-Atome ein. Daraus muß eindeutig auf das Vorliegen einer fluktuierenden Struktur auch für das Grundsystem $\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$ geschlossen werden. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum konnte die Existenz der fluktuierenden Struktur von $\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$ nicht abgeleitet werden. Dies beweist die Effektivität der ^{13}C -NMR-Spektroskopie als Sonde zum Studium von Valenzisomerieproblemen. Für das Tetrachlorspiren $\underline{1c} \rightleftharpoons \underline{2c}$ konnten bei langsamem Austausch die Signale der einzelnen Valenzisomeren bestimmt werden (s. Tab.1; zum Vergleich sind auch die Werte des Tetrahydro-Derivates $\underline{3}$ mit aufgenommen). Infolge des hochliegenden Koaleszenzpunktes von ca. 300°K und der großen thermischen Labilität von $\underline{1c} \rightleftharpoons \underline{2c}$ ist das Gebiet des schnellen Austauschs in diesem Falle meßtechnisch unzugänglich. Zur Abschätzung der K-Werte von $\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$ wurden aus $\underline{4}$ bzw. $\underline{5}$ ³⁾ die entsprechenden Modellwerte entnommen und mit diesen für das Gebiet des schnellen Austauschs von $\underline{1a,b} \rightleftharpoons \underline{2a,b}$ die K-Werte berechnet. Zur Bestimmung von K wurde die Gleichung (1) verwandt.

$$K = \frac{C_C}{C_N} = \frac{\delta - \delta_N}{\delta_C \delta} \quad (1) \quad C=1; N=2; \delta_C = \text{chem. Verschiebung von } \underline{1}; \delta_N = \text{chem. Verschiebung von } \underline{2}; \delta = \text{Mittelwertsignal bei schnellem Austausch.}$$

Dabei zeigte sich, daß $\underline{1a,b} \rightleftharpoons \underline{2a,b}$ einen [2.3]-Spiren-Anteil von $\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$: ca. 20% und $\underline{1b} \rightleftharpoons \underline{2b}$: 5% aufweisen. Dies demonstriert klar, daß in $\underline{1a,b} \rightleftharpoons \underline{2a,b}$ ein Gleichgewicht der beiden Valenzisomeren vorliegt, das allerdings mehr auf

der Seite der Norcaradienform $\underline{2a,b}$ liegt (s. Tab. 1).

Tab. 1: ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen $\underline{1a-c} \rightleftharpoons \underline{2a-c}$ und $\underline{3}$ (δ_{TMS} -Werte in ppm)^{a, b)}

Verbindung	T [°K]	C-7	C-1,6	C-2,3,4,5,8,11	% $\underline{2}$	ΔH_0
$\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$	263	35.6	48.4	135.9; 128.9; 126.5; 124.7	80	---
$\underline{1b} \rightleftharpoons \underline{2b}$	310	33.0	38.0	132.8; 128.8; 128.6; 119.7 (CH ₃ : 22.9)	95	---
$\underline{1c} \rightleftharpoons \underline{2c}$	310	Koaleszenz		137.8; 129.9; 129.5; 125.5	20	-350 \pm 100
$\underline{1d}$	280	65.9(s)	---	von 125.4-163.9 ppm (8 Signale)		
$\underline{1e}$ 9)	220	54.4	---			
$\underline{1c}$	160	62.9(s)	---	C-8-11: 131.1; 135.0		
$\underline{2c}$		23.4(s)	39.3(d)			
$\underline{3}$	310	44.7(s)	30.8(d)	<u>C-8,11</u> 131.6; 126.4; 126.2; 120.8	<u>C-2,5</u> 17.6 20.9	
		<u>C-1</u> 42.0	<u>C-2,5</u> 132.7	<u>C-3,4</u> 133.0		

a) Alle Spektren wurden mit der FT-Technik unter Breitbandentkopplung mit einem Gerät Bruker HX-90 aufgenommen.

b) Die Multiplizitäten der Signale aus den "off-resonance"-Spektren sind in Klammern angegeben.

Wie der geringe Cycloheptatrienanteil bei $\underline{1b} \rightleftharpoons \underline{2b}$ demonstriert, stabilisiert die CH₃-Gruppe (+I-Effekt) im Gegensatz zu den theoretischen Vorstellungen ebenfalls die Norcaradienform^{4,6,7)}. Die K-Werte für $\underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$, berechnet aus den Mittelwertsignalen bei schnellem Austausch, differieren jedoch sehr stark, je nachdem ob das C-1,6- oder das C-7-Signal ausgewertet wird (s. Tab. 2). Deshalb konnte der thermodynamische Parameter ΔH_0 nur für das Gleichgewicht $\underline{1c} \rightleftharpoons \underline{2c}$ berechnet werden. Der Wert $\Delta H_0 = -350$ cal/Mol stimmt mit dem aus der ^1H -NMR-Spektroskopie berechneten Wert befriedigend überein. Die aus CNDO/2-Rechnungen⁸⁾ erhaltenen Ladungsdichten für $\underline{1a}$ ergeben für das C-7-Atom einen erheblichen Ladungsunterschub. Das ^{13}C -NMR-Signal tritt jedoch bei höchstem Feld auf. Dies zeigt, daß in der Gleichung $\delta = \delta_{\text{dia}} + \delta_{\text{para}} + \delta'$ die Ladungsdichte bei Spirenen $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$ nicht der dominierende Faktor am Zustandekommen von δ sein kann.

Hier werden offenbar die shifts von C-1,6 bzw. C-7 in verschiedener Weise - einmal durch verschiedene Temperaturabhängigkeit von C-1,6 bzw. C-7 zum anderen durch die Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Solvens - beeinflusst, so daß Formel (1) nur als grobe Näherung zu betrachten ist ¹⁰).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Tab. 2: Temperaturabhängigkeit der ¹³C-Resonanzfrequenzen (1,6) und (7) sowie der Gleichgewichtskonstanten K für $1a \rightleftharpoons 2a$

Temp. [°K]	$\delta(1,6)$ [ppm]	$\delta(7)$ [ppm]	
263	48.4 (K=0.15)	35.6 (K=0.51)	$K = \frac{C_C}{C_N}$
248	45.7	34.7	
233	43.3	34.0	$C_N = \underline{1} \quad ; \quad C_C = \underline{2}$
218	41.0	33.2	
203	39.0	32.6	

Literatur:

NMR-Spektroskopische Studien 6; 5. Mitteilung: vorstehend.

- 1) H. Dürr und H. Kober, Tetrahedron Lett. vorstehend.
- 2) D. Schönleber, Angew. Chem. 81, 83 (1969), Int. Ed. 8, 76 (1969).
- 3) H. Günther, W. Peters und R. Wehner, Chem. Ber. 106, 3683 (1973).
- 4) H. Dürr und H. Kober, Chem. Ber. 106, 1565 (1973).
- 5a) Unabhängig von uns von R. Moriarty nach einem etwas modifizierten Verfahren dargestellt: R. Moriarty et al., J. Amer. Chem. Soc. 96, 3661 (1974)
- 5b) H. Dürr und I. Halberstadt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6) R. Höffmann, Tetrahedron Lett., 1970, 2907.
- 7) H. Günther, Tetrahedron Lett., 1970, 5173.
- 8) A. Tajiri und T. Nakajima, Tetrahedron 27, 1089 (1971).
- 9) M. Jones jr., J. Org. Chem. 33, 2538 (1968).
- 10) vgl. W.M. Litchma und D.R. McLaughlin, Chem. Phys. Lett. 22, 424 (1973).