

¹³C-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND SUBSTITUENTENEFFEKTE IN POLYCYCLISCH KONJUGIERTEN π -ELEKTRONENSYSTEMEN MIT FÜNF- UND SIEBENGLIEDRIGEN RINGEN¹

S. BRAUN,* J. KINKELDEI und L. WALTHER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
6100 Darmstadt, West Germany

(Received in Germany 23 August 1979)

Zusammenfassung—Zum Studium des Substituenteneinflusses auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen in polycyclisch konjugierten π -Elektronensystemen mit fünf- und siebengliedrigen Ringen wurden nach dem Azulen als Vertreter mit weitgehendem Bindungslängenausgleich nun das Aceheptylen als Beispiel mit merklicher Bindungslängenalternanz sowie das 5-Azaazulen als Heteroanaloges des Azulens herangezogen und die in Methylazulenen, Methylaceheptylenen und im 5-Azaazulen beobachteten substituenteninduzierten ¹³C-chemischen Verschiebungen $\Delta\delta_C$ mit HMO Atom-Atom-Polarisierbarkeiten π_{ij} des jeweiligen Grundkörpers korreliert. Im Falle des 5-Azaazulens wurde ferner geprüft, ob sich aus den Daten von in 4-Position substituierten Derivaten (R=CN, Cl, OEt) und den in der Literatur für Benzol/Butadien angegebenen Korrelationen die ¹³C-chemischen Verschiebungen der unsubstituierten Verbindung abschätzen lassen. Wie die Ergebnisse zeigen, wird der π -Elektroneneinfluss im Falle der Methylazulene und -aceheptylene durch andere Effekte stärker überlagert, während er für das 5-Azaazulen als Derivat des Azulens klar in Erscheinung tritt, so dass sich der Ansatz für die Abschätzung der ¹³C-chemischen Verschiebungen anderer Azaazulene anwenden lässt.

Abstract—In order to study the substituent influence on the ¹³C chemical shifts in polycyclic conjugated π -electron systems with five and seven membered rings we have studied the aceheptylene system with markedly alternating bond length—in contrast to azulene investigated earlier—as well as 5-azaazulene as a hetero-analogue of azulene. The substituent induced ¹³C chemical shifts $\Delta\delta_C$ observed in the monomethylazulenes, monomethylaceheptylenes and in 5-azaazulene are correlated with the atom-atom polarizabilities π_{ij} of the corresponding unsubstituted compound. For 5-aza-azulene it was further tested, if the ¹³C chemical shifts could be predicted using the ¹³C chemical shifts of 4-substituted derivatives (R=CN, Cl, OEt) and the correlations given in the literature for the substituent induced ¹³C chemical shifts in the system benzene/butadiene. The results show that the influence of the π -electrons is markedly overshadowed in the methylazulenes and -aceheptylenes by other effects, but is clearly discernible in 5-azaazulene as a derivative of azulene; so the data can be used to predict the ¹³C chemical shifts of other azaazulenes.

Bereits seit den Anfängen der ¹³C-NMR-Spektroskopie faszinierte die Möglichkeit, bei π -Elektronensystemen aus ¹³C-chemischen Verschiebungen direkt auf Ladungsdichten schliessen zu können, also Korrelationen der Art

$$\delta_C = k \times q \quad (1)$$

anzuwenden.² Aber schon bald wurden die Grenzen einer solchen Erwartung erkannt, sowohl aufgrund der experimentellen Ergebnisse² als auch als Konsequenz der Theorie von Karplus und Pople.³

Aussichtreicher erscheint dagegen die Beschreibung der Änderung der ¹³C-chemischen Verschiebungen als Folge der Änderung der Ladungsdichten bei Substitution, also Korrelationen der Art

$$\Delta\delta_C = k \times \Delta q. \quad (2)$$

Auf dem Gebiet der cyclisch konjugierten π -Elektronensysteme wurden derartige Untersuchungen von

Substituenteneffekten bisher primär an benzoiden Aromaten und den entsprechenden Azaanalogen durchgeführt, z.B. an Benzolen durch Levy,⁴ an Naphthalinen durch Ernst⁵ und neuerdings durch Kitching⁶ sowie an Methoxycumarinen durch Günther.⁷

Unter Interesse gilt den Substituenteneffekten in den bislang noch nicht untersuchten nichtbenzoiden cyclisch konjugierten π -Systemen. Hier hatten wir bereits über den Substituenteneinfluss von Methylgruppen auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen des Azulens berichtet und die Korrelation der $\Delta\delta_C$ -Werte mit HMO-Ladungsdichteänderungen diskutiert.^{8†} Die Idee dabei war, dass die Methylgruppe aufgrund ihres induktiven Effekts die Elektronegativität des substituierten C-Atoms verändert und dass diese Änderung dann eine Umverteilung der π -Elektronen im gesamten Molekül nach sich zieht.

Einer derartigen Korrelation von $\Delta\delta_C$ mit HMO-Ladungsdichteänderungen völlig analog ist der HMO-Ansatz von Sardella,⁹ bei dem zwar der gewohnte Ladungsdichtefaktor k nicht mehr auftritt, der dafür aber unabhängig von der Wahl des Störparameters $\Delta\alpha$ ist. Denn aus (3)

$$\Delta\delta_C = k \times \Delta q^{\text{HMO}} \quad (3)$$

erhält man mit (4)

$$\Delta q_j = \Delta\alpha_j \times \pi_{ij}, \quad (4)$$

[†]Sinnvollerweise sollten in l.c. 8 in Schema 2 und den Gl. (1) und (2) für Δq die entgegengesetzten Vorzeichen verwendet werden (vgl. diese Arbeit Gl. (12a)).

dem Ausdruck für eine Störung 2. Ordnung,¹⁰ die Beziehung (5)

$$\Delta\delta_{C_j} = k \times \Delta\alpha_i \times \pi_{ij} \quad (5)$$

und daraus schliesslich (6)

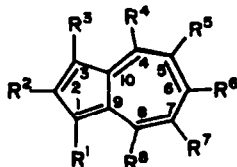
$$\Delta\delta_{C_j} = K \times \pi_{ij}, \quad (6)$$

worin π_{ij} die Atom-Atom-Polarisierbarkeiten des unsubstituierten Systems darstellen und K ein empirisch zu bestimmender substituentenspezifischer Faktor ist (i bezeichnet das substituierte Zentrum und j die übrigen Zentren).

Da bisher nur Resultate für die Systeme Butadien/Benzol⁹ bzw. Cumarin⁷ vorliegen, war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, den Anwendungsbereich des Ansatzes (6) auf dem Gebiet der polycyclisch konjugierten π -Elektronensysteme mit 5- und 7-gliedrigen Ringen zu ermitteln. Dazu haben wir ausser dem bereits früher untersuchten Azulen-System mit weitgehendem Bindungslängenausgleich das Aceheptylen als Vertreter mit merklicher Bindungslängenalternanz sowie das 5-Azaazulen als Heteroanaloges des Azulens herangezogen und die ¹³C-chemischen Verschiebungen des Aceheptylens, sämtlicher Mono- und einiger Polymethylaceheptylene, des 5-Azaazulens und des 1,3-Diazaazulens sowie von in 4-Position substituierten 5-Azaazulenen (R=CN, Cl, OET) ermittelt und zugeordnet.

Die in den Monomethylazulenen (vgl. i. c. 8), Monomethylaceheptylenen und im 5-Azaazulen beobachteten Verschiebungseffekte $\Delta\delta_{C_j}$ gegenüber dem jeweiligen Grundkörper werden mit Hilfe des Ansatzes (6) analysiert, während im Falle der substituierten 5-Azaazulene geprüft werden soll, ob sich aus ihren ¹³C-NMR-Daten und den von Sardella für das System Benzol/Butadien für die gleichen Substituenten angegebenen Korrelationen⁹ die ¹³C-chemischen Verschiebungen des unsubstituierten 5-Azaazulens vernünftig abschätzen lassen. Ein solches Verfahren könnte dann von Interesse sein, wenn man für Vergleichszwecke oder für theoretische Fragestellungen die Daten einer unsubstituierten Verbindung benötigt, die selbst (noch) nicht synthetisiert werden konnte, von der aber Derivate vorliegen.

1. *Monomethylazulene*. Die ¹³C-chemischen Verschiebungen und Substituenteneffekte der fünf Monomethylazulene 1a–1f wurden bereits mitgeteilt, so dass hier nur ihre Abhängigkeit von den Atom-Atom-Polarisierbarkeiten behandelt wird.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
1a	H	H	H	H	H	H	H	H
1b	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H
1c	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H
1d	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
1e	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H
1f	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H

Zieht man sämtliche 42 Wertepaare heran, erhält man für die Korrelation der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta_{C_j}$ mit den entsprechenden Atom-Atom-Polarisierbarkeiten von 1a die Beziehung (7) mit einem sehr niedrigen Korrelationskoeffizienten r

$$\Delta\delta_{C_j} = 20.0\pi_{ij} + 0.5 \quad r = 0.83. \quad (7)$$

(sämtliche 42 Wertepaare)

Für die schlechte Korrelation sind weniger die sterisch bedingten γ -Effekte (auf C-8 in 1b und C-3 in 1d) verantwortlich, ohne die Gl. (8) mit einem nur geringfügig höheren r resultiert:

$$\Delta\delta_{C_j} = 20.1\pi_{ij} + 0.7 \quad r = 0.85. \quad (8)$$

(ohne γ -Effekte, 40 Wertepaare)

Vielmehr ist ein drastischer Anstieg des Korrelationskoeffizienten dann festzustellen, wenn man die β -Effekte unberücksichtigt lässt, die offenbar primär durch Bindungsordnungen bzw. -längen bestimmt werden:^{8,11}

$$\Delta\delta_{C_j} = 24.8\pi_{ij} - 0.4 \quad r = 0.95. \quad (9)$$

(ohne β -Effekte, 35 Wertepaare)

Bei Ausschluss beider Effekte ergibt sich die Korrelation (10)

$$\Delta\delta_{C_j} = 24.7\pi_{ij} - 0.2 \quad r = 0.97. \quad (10)$$

(ohne β - und γ -Effekte, 33 Wertepaare)

Damit kommt man in etwa zu der gleichen Beziehung, wie sie von Sardella mit Toluol und 1-Methylbutadien als Referenzverbindungen erhalten worden ist:⁹

$$\Delta\delta_{C_j} = 22.1\pi_{ij} - 1.0 \quad r = 0.96. \quad (11)$$

Dass auch noch andere sterische Einflüsse als der γ -Effekt wirksam sind, zeigt der Vergleich der r-Werte von (10) und der Beziehung (12), bei der nur die Derivate 1c, 1e und 1f, die keine peri-Wechselwirkung aufweisen, berücksichtigt sind (vgl. i. c. 8):

$$\Delta\delta_{C_j} = 27.6\pi_{ij} - 0.4 \quad r = 0.98. \quad (12)$$

(18 Wertepaare)

Der völlig analoge Ausdruck für die Ladungsdichteabhängigkeit (12a), der mit $\Delta\alpha = -0.2\beta$ berechnet wurde, war bereits in i. c. 8 angegeben worden (vgl. die Fussnote auf S. 1355 der vorliegenden Arbeit):

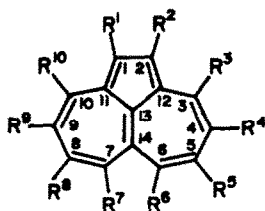
$$\Delta\delta_{C_j} = -138.6 \times \Delta q^{\text{HMO}} - 0.34 \quad r = 0.982 \quad (12a)$$

2. *Methylaceheptylene*. Die ¹³C-NMR-Signale des Aceheptylens 2a wurden durch selektive Entkopplung der Protonen sowie durch Analyse des ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrums eindeutig zugeordnet, während im Falle der Monomethylderivate 2b–2f sowie der Polymethylverbindungen ausser den ¹H-gekoppelten die methylprotonenentkoppelten ¹³C-NMR-Spektren von besonderem Nutzen für die Identifizierung der einzelnen Signale waren.

Zuordnungsprobleme ergaben sich bei einigen Signalen quartärer C-Atome von Derivaten sowie im Falle der Monomethylverbindungen bei den Signalen entsprechender, vom Substitutionsort weiter entfernter C-

Atome, z.B. für C-6 und C-7 im 3-Methylderivat **2c** und für C-1 und C-2 in der 6-Methylverbindung **2f**, da sie gleichartige Aufspaltungsmuster mit praktisch gleichen Linienabständen aufweisen und ihre 100 MHz ¹H-NMR-Spektren infolge starker Überlagerung nicht analysierbar sind.

Bemerkenswert ist der α-Effekt α(6) der 6-Methylgruppe, der mit +2.9 ppm im Vergleich zu den Werten der übrigen Monomethylaceptylene und -azulene (10 ± 3 ppm) extrem klein ist. Eine solche, offenbar sterisch bedingte Verringerung des α-Effekts ist, wenn auch weniger drastisch, z.B. beim 1-Methylnaphthalin, 2-



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
2a	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
2b	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H
2c	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H
2d	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H
2e	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
2f	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
2g	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
2h	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	CH ₃
2i	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H
2k	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
2l	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃

Die chemischen Verschiebungen der untersuchten Mono- und Polymethylaceptylene sind in Tabelle 1 zusammengestellt, während die chemischen Verschiebungsdifferenzen gegenüber der unsubstituierten Verbindung in Tabelle 2 zu finden sind. Tabelle 3 enthält als Beispiel für die Gültigkeit der Additivität der Substituenteneffekte (vgl. Methylazulene) die gemessenen sowie die mit den Daten von **2a** und den Inkrementen für die 3- und die 5-Methylgruppe (s. Tabelle 2) berechneten ¹³C-chemischen Verschiebungen des 3,5-Dimethylderivats **2g**; die Abweichungen betragen maximal 0.2 ppm.

Versucht man nun wie im Falle der Monomethylazulene, die in den Methylaceptylen **2b–2f** beobachteten substituenteninduzierten ¹³C-chemischen Verschiebungen mit den Atom-Atom-Polarisierbarkeiten von **2a** zu korrelieren, erhält man (13)

$$\Delta\delta_C = 12.8\pi_{ij} - 0.1 \quad r = 0.71 \quad (13)$$

(sämtliche 70 Wertepaare)

mit einem so niedrigen r, dass von einer Korrelation nicht gesprochen werden kann. Dabei wurde noch bei den unsicheren Zuordnungen jeweils die im Sinne dieser "Korrelation" günstigere gewählt, so dass sich der Wert von r bei einer vollständigen Zuordnung sogar noch etwas verringern könnte.

Lässt man nun die γ-Effekte (auf C-10 in **2b**, auf C-2 in **2c** und auf C-7 in **2f**) sowie entsprechend den bei den Methylazulenen gemachten Erfahrungen die β-Effekte (10 Wertepaare) ausser Betracht, resultiert die Beziehung (14) mit einem zwar sehr viel höheren, aber noch immer völlig unbefriedigenden Korrelationskoeffizienten:

$$\Delta\delta_C = 16.3\pi_{ij} - 0.4 \quad r = 0.89. \quad (14)$$

(ohne β- und γ-Effekte, 57 Wertepaare)

†Für CH₃ vgl. Gl. (11); das 4-Methylderivat von **3a** konnte bislang nicht erhalten werden.

Methylstyrol und 1-Methylazulene zu erkennen. Ohne Berücksichtigung auch von α(6) geht (14) in (15) über mit einem weiter erhöhten Korrelations-

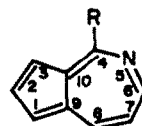
$$\Delta\delta_C = 19.1\pi_{ij} - 0.3 \quad r = 0.94 \quad (15)$$

(ohne α(6)-, β- und γ-Effekte, 56 Wertepaare)

koeffizienten und einer Steigung, die der für die Methylazulene (vgl. Gl. 10) bzw. für das System Toluol/Methylbutadien (vgl. Gl. 11) gefundenen näher kommt.

Man muss also feststellen, dass der Ansatz, der auf die Methylazulene befriedigend anwendbar ist, im Falle der Methylaceptylene zu merklich schlechteren Resultaten führt. Die Ursache dafür ist offenbar primär in dem Einfluss der geometrischen Effekte zu sehen, die den π-Elektroneneinfluss teilweise überdecken. Dieser sollte daher bei stärker polaren Substituenten deutlicher hervortreten, wobei nicht nur Derivate mit R anstelle von H in Frage kommen, sondern auch solche, in denen CH durch R ersetzt ist, wie z.B. die Azaazulene.

3. 5-Azaazulene. Ausser dem 5-Azaazulen (**3a**) selbst, dem Azaanalogen des Azulens, wurden auch die in 4-Position substituierten Derivate **3b–3d** mit R=Cl, CN und



3a	3b	3c	3d
R	H	Cl	CN
			OEt

OEt ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Denn für diese Substituenten waren von Sardella⁹ für das System Butadien/Benzol die Korrelationen (16a)–(16c) angegeben worden,†

Tabelle 1. ^{13}C -chemische Verschiebungen des Aceptylens (**2a**) und methylsubstituierter Aceptylene in CDCl_3 ($\delta^{\text{TMS}} = 0$ ppm)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	Me
2a	123.0	123.0	142.3	120.6	140.1	132.2	132.2	140.1	120.6	142.3	134.4	134.4	152.6	158.5	-
2b	131.6	124.3	140.8	120.4 ^a	139.1 ^b	131.6 ^c	133.0 ^c	139.4 ^b	119.9 ^a	138.6	130.1	132.9	153.5	157.0	13.5
2c	122.9	120.4	149.6	122.5	138.6	130.9 ^d	132.0 ^d	139.0	119.8	141.6	134.3	132.9	150.4	156.8	25.1
2d	122.4 ^e	122.2 ^e	140.5	128.5	142.7	131.4	131.8	140.0	119.7	142.3	133.8 ^f	133.9 ^f	151.9	157.3	23.7
2e	122.5 ^g	123.1 ^g	140.7	123.3	150.3	131.2	132.6	139.7	120.2	142.0	134.6 ^h	133.4 ^j	150.7	157.5	27.3
2f	123.9 ⁱ	122.9 ⁱ	138.9 ^j	120.3	140.2 ^k	135.1	127.9	139.9 ^k	119.6	142.2 ^j	135.1 ^l	133.9 ^l	152.0	158.3	28.3
2g	122.4	120.5	147.8	125.3	148.6	130.1	132.3	138.7	119.4	141.2	134.3	131.8	148.4	155.7	25.4 (3) 27.7 (3)
2h	120.3	120.3	148.9	121.7	137.5	130.7	130.7	137.5	121.7	148.9	132.8	132.8	148.2	155.1	25.4 (3, 10)
2i	129.9 ^m	122.2	146.4 ⁿ	125.3	147.4 ⁿ	129.9	132.9	138.2	118.7	137.6	130.0 ^m	130.3 ^m	149.7	154.4	13.6 (1) 25.3 (3) 27.6 (3)
2k	122.5	119.9	147.4	124.9	148.5	130.5	131.3	148.0	122.7	139.7	133.2	132.0	146.8	154.9	25.2 (3) 27.3 (8) 27.8 (3)
2l	119.7	119.7	147.1 ^o	124.5	146.6 ^o	130.3	130.3	146.6 ^o	124.5	147.1 ^o	131.8	131.8	145.2	153.5	25.7 (3, 10) 27.8 (5, 8)

a, b, c, ... Zuordnung eventuell paarweise zu vertauschen

Tabelle 2. Aus dem Vergleich der Monomethylaceptylene mit 2a erhaltene Substituenteneffekte (in ppm)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14
1-Me	+8.6	+1.3	-1.5	-0.2	-1.0	-0.6	+0.8	-0.7	-0.7	-3.7	-4.3	-1.5	+0.9	-1.5
3-Me	-0.1	-2.6	+7.3	+1.9	-1.5	-1.3	-0.2	-1.1	-0.8	-0.7	-0.1	-1.5	-2.2	-1.7
4-Me	-0.6	-0.8	-1.8	+7.9	+2.6	-0.8	-0.4	-0.1	-0.9	0.	-0.6	-0.5	-0.7	-1.2
5-Me	-0.5	+0.1	-1.6	+2.7	+10.2	-1.0	+0.4	-0.4	-0.4	-0.4	+0.2	-1.0	-1.9	-1.0
6-Me	+0.9	-0.1	-3.4	-0.3	+0.1	+2.9	-4.3	-0.2	-1.0	-0.1	+0.7	-0.5	-0.6	-0.2

Tabelle 3. Vergleich der gemessenen und der mit den Inkrementen der Tab. 2 berechneten ¹³C-chemischen Verschiebungen im 3,5-Dimethylaceptylen (2g) (in ppm)

	δ _C (ber.)	δ _C (exp.)		δ _C (ber.)	δ _C (exp.)
C-1	122.4	122.4	C-8	138.6	138.7
C-2	120.5	120.5	C-9	119.4	119.4
C-3	147.7	147.8	C-10	141.2	141.2
C-4	125.2	125.3	C-11	134.5	134.3
C-5	148.8	148.6	C-12	131.9	131.8
C-6	129.9	130.1	C-13	148.5	148.4
C-7	132.4	132.3	C-14	155.8	155.7

$$\text{Cl: } \Delta\delta_{\text{C}} = 13.74 \times \pi_{ij} - 1.45 \quad r = 0.917 \quad (16a)$$

$$\text{CN: } \Delta\delta_{\text{C}} = -32.23 \pi_{ij} + 0.08 \quad r = 0.976 \quad (16b)$$

$$\text{OR: } \Delta\delta_{\text{C}} = 61.35 \times \pi_{ij} - 0.92 \quad R = 0.973 \quad (16c)$$

und unser Interesse galt nun der Frage, ob diese Beziehungen auch auf nichtbenzoide π-Elektronensysteme übertragbar sind und sich mit ihrer Hilfe, wie in der Einführung erwähnt, eine Abschätzung der ¹³C-chemischen Verschiebungen des unsubstituierten 5-Azaazulens (3a) vornehmen lässt.

Zunächst wurden die ¹H-breitbandenkoppelten 25.2 MHz-¹³C-NMR-Spektren aufgenommen und die Signale durch selektive ¹H-Entkopplungsexperimente sowie durch Analyse der ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektren zugeordnet, wobei die ¹³C, H-Kopplungen des Azulens⁸ und von Azabenzolen^{12,13} zum Vergleich dienten. Damit waren bei den Derivaten C-1 und C-3 unterscheidbar, da die Absorption von C-1 infolge zusätzlicher Kopplung mit H-8 ein komplexeres Aufspaltungsmuster als die von C-3 aufweist, welche ausser der Aufspaltung durch H-3 nur ein doppeltes Dublett infolge Kopplung mit H-1 und H-2 zeigt. Das gleiche Argument wurde im Falle von 3a ebenfalls herangezogen und sein ¹³C-NMR-Spektrum unter selektiver Entkopplung von H-4 aufgenommen, wobei nun infolge des Wegfalls der Kopplung zwischen C-3 und H-4 eine geringere Multiplizität in der Absorption von C-3 aufzutreten muss. Bei den Interringkopplungen ³J(C-1, H-8)

und ³J(C-3, H-4) handelt es sich um *cis*-Kopplungen, die infolge der Diederwinkelabhängigkeit von ³J(C, H) kleiner (3–4.5 Hz) als die vicinalen *trans*-Kopplungen innerhalb eines Rings sind.[†]

Probleme gab es im Falle der Signale quartärer C-Atome, da die Absorptionen wegen ihrer Komplexität und ihrem ungenügenden Signal-Rauschverhältnis nicht vollständig analysiert werden konnten. Jedoch liessen sich die Signale von C-4 in den Derivaten an der grossen, über das sp²-N-Atom verlaufenden Kopplung mit H-6 und das der Cyanogruppe (in 3c) an der Singulettstruktur erkennen. Bei der Zuordnung der Signale von C-10 und C-9 wurde davon ausgegangen, dass sich bei 4-Substitution wegen des β-Effekts primär die Lage von C-10 ändert, während die Absorption von C-9 weitgehend unbeeinflusst sein sollte. Damit erschien es sinnvoll, das bei dem unsubstituierten und den substituierten 5-Azaazulenen lagekonstant bei 139.5 ppm zu beobachtende Signal C-9 zuzuschreiben.

Die ¹³C-chemischen Verschiebungen der untersuchten 5-Azaazulene 3a–3d sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Das Erwartungsspektrum von 3a wurde nun aus den ¹³C-chemischen Verschiebungen des jeweiligen Derivats und den mit der entsprechenden Beziehung (16) ermittelten Substituenteneffekten erhalten, wobei die HMO-Atom-Atom-Polarisierbarkeiten π_{aj} von 3a mit dem für ein sp²-hybridisiertes N-Atom üblichen Störparameter Δα = 0.5β¹⁰ berechnet wurden. Dabei führen die zunächst vermessenen Derivate 3b und 3c mit Ausnahme von C-6 zu weitgehend übereinstimmenden Daten (vgl. Tabelle 5), jedoch weichen die aus der OEt-Verbindung 3d berechneten Erwartungswerte von den aus der Cl- und der CN-Verbindung abgeschätzten Verschiebungs-

[†]In l.c. 8 muss es auf S. 1827 bei ³J_{CH} anstelle von "Bindungswinkeleinfluss" richtig heissen: "Diederwinkleinfluss".

Tabelle 4. ^{13}C -chemische Verschiebungen des 5-Azaazulens (**3a**) und seiner Derivate **3b–3d** in CDCl_3 ($\delta_{\text{C}}^{\text{TMS}} = 0$ ppm)

	3a	3b	3c	3d
C-1	121.9	125.0	124.8	122.0
C-2	138.4	138.8	142.1	133.7
C-3	123.6	126.4	123.6	121.3
C-4	152.9	153.7	134.3	162.0
C-6	155.0	148.7	154.1	149.5
C-7	118.1	117.9	120.3	115.0
C-8	140.3	139.8	140.6	139.6
C-9	139.5	139.9	140.3	140.4
C-10	133.8	129.4	135.1	120.8
sonstige	-	-	117.7	14.7
				62.6

werten ab. Die Ursache dafür dürfte darin liegen, dass für diesen Substituenten die in dem Ansatz implizite Voraussetzung nicht erfüllt ist, dass nur der induktive Effekt bestimmend ist.

Diese Prognosen lassen sich nun mit dem experimentellen Ergebnis vergleichen. Wie die Gegenüberstellung in Tabelle 5 zeigt, sind die Diskrepanzen für die aus der OEt-Verbindung **3d** erhaltenen Werte am grössten, während die über **3c** ($\text{R} = \text{CN}$) berechneten Daten die weitestgehende Übereinstimmung zeigen. Dabei ist die für C-4 auftretende Abweichung nicht unerwartet, da auch für in 2-Position substituierte Pyridine allgemein merklich kleinere α -Effekte als für monosubstituierte Benzole gefunden werden.

Schliesslich kann man das unsubstituierte 5-Azaazulen als Derivat des Azulens ansehen, in dem eine Methin-Gruppe durch ein $\text{sp}^2\text{-N}$ -Atom ersetzt ist. Die für **3a** beobachteten ^{13}C -chemischen Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta_{\text{C}}$ gegenüber **1a** sind in Tabelle 6 zusammen mit den Atom-Atom-Polarisierbarkeiten π_{4j} des Azulens auf-

geführt und zeigen Tieffeldverschiebungen für C-1, C-3, C-4, C-6 und C-8, während für C-7 und C-10 Hochfeldverschiebungen charakteristisch sind.

Trägt man nun entsprechend der Gleichung (6) diese $\Delta\delta_{\text{C}}$ -Werte gegen die π_{5j} des Azulens auf, ergibt sich eine befriedigende lineare Beziehung der Form

$$\Delta\delta_{\text{C}} = 122.8 \times \pi_{5j} - 1.7 \quad (17)$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.97$ und einer Standardabweichung von 1.92 ppm. Dabei konnten im Gegensatz zu den Methylazulenen und -aceheptylenen sämtliche Zentren berücksichtigt werden, d.h. im 5-Azaazulen ist der π -Elektroneneinfluss sehr weitgehend wirksam und nicht durch andere Effekte überlagert.

Bei Gültigkeit des Ansatzes (6) ist man in der Lage, mit Hilfe von (17) die ^{13}C -chemischen Verschiebungen auch anderer Azaverbindungen abzuschätzen, indem man von den ^{13}C -chemischen Verschiebungen und posi-

Tabelle 5. Vergleich der berechneten und experimentellen ^{13}C -chemischen Verschiebungen des 5-Azaazulens (**3a**)

	π_{4j}^a	$\delta_{\text{C}}(\text{ber.})^b$	$\delta_{\text{C}}(\text{ber.})^c$	$\delta_{\text{C}}(\text{ber.})^d$	$\delta_{\text{C}}(\text{exp.})$
C-1	-0.008	123.7	124.7	121.6	121.9
C-2	-0.055	138.2	140.4	136.1	138.4
C-3	0.016	124.7	124.2	119.4	123.6
C-4	0.409	146.6	147.7	136.0	152.9
C-6	0.019	147.0	154.7	147.4	155.0
C-7	-0.065	117.3	118.3	118.1	118.1
C-8	-0.018	138.6	140.1	139.8	140.3
C-9	-0.037	139.0	139.2	141.7	139.5
C-10	-0.113	129.5	132.6	126.9	133.8

^a Atom-Atom-Polarisierbarkeiten π_{4j} des 5-Azaazulens (**3a**)

^b aus **3b**

^c aus **3c**

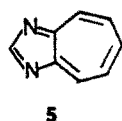
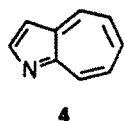
^d aus **3d**

Tabelle 6. Atom-Atom-Polarisierbarkeiten von 1a und Differenz der ¹³C-chemischen Verschiebungen von 1a und 3a.

	π_{5j}	$\Delta\delta_C$
C-1	-0.053	+3.8
C-2	-0.001	+1.5
C-3	-0.061	+5.5
C-4	-0.156	+16.5
C-5	(0.429)	-
C-6	-0.139	+18.1
C-7	0.026	-4.4
C-8	-0.067	+3.9
C-9	-0.001	-0.7
C-10	0.022	-6.4

tionsspezifischen π_{ij} des jeweiligen Kohlenwasserstoffs ausgeht; bei Mehrfachsubstitution ist entsprechend die Summe der π_{ij} einzusetzen.

Beschränkt man sich auf Azaazulene, so bieten sich für eine Berechnung der Erwartungswerte zunächst das 1-Azaazulen (4) sowie das 1,3-Diazaazulen (5) an, die



ausser 3a bislang einzigen stabilen, unsubstituierten Vertreter dieser Verbindungsklasse.† Von diesen haben wir 5 synthetisiert und sein ¹³C-NMR-Spektrum vermessen‡ und zugeordnet.§ In Tabelle 7 sind die Erwartungswerte für 4 und 5 sowie die experimentellen ¹³C-chemischen Verschiebungen von 5 aufgeführt. Die Übereinstimmung ist recht befriedigend mit Ausnahme der Daten von

†Bezüglich des 6-Azaazulens vgl. l.c. 14.

‡Die π_{ij} wurden l.c. 10 entnommen.

§Die von Mathias und Overberger (vgl. l.c. 15) angegebenen Daten stimmen mit den unsrigen überein.

C-4/C-8, für die, offenbar bedingt durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs, eine Tieffeldverschiebung um 6.9 ppm zu verzeichnen ist. Dafür spricht, dass die gleiche Beobachtung im Chinolin gemacht wird, während für Isochinolin keine derartige grosse Abweichung von der Erwartung festzustellen ist.¹⁶

Dieser nicht durch das π-Elektronensystem bedingte Einfluss ist auch bei der Abschätzung der ¹³C-chemischen Verschiebung im 1-Azaazulen (4) (vgl. Tabelle 7) zu berücksichtigen und lässt für C-8 einen höheren δ_C -Wert erwarten.

SCHLUSSBEMERKUNGEN

Wie die Ergebnisse zeigen, lassen sich die in Methylazulenen und -aceheptylenen beobachteten Substituenteneffekte nicht befriedigend durch den einfachen zwei-Parameter-Ansatz (6) beschreiben, da auch andere Faktoren eine Rolle spielen und den π-Elektroneneinfluss teilweise überdecken. Dazu gehören die bekanntlich sterisch bedingten γ-Effekte sowie in viel stärkerem Masse die β-Effekte, wie aus der signifikanten Verbesserung der Korrelation ohne ihre Berücksichtigung hervorgeht. Bei Ausschluss dieser beiden Effekte ergibt sich für die Methylazulene eine Korrelation, die der für das System Toluol/Methylbutadien⁹ gefundenen durchaus vergleichbar ist, während die unter den gleichen Bedingungen für die Methylaceheptylene erhaltene deutlich schlechter ist, was auf die in diesem System mit merklicher Bindungslängenalternanz stärker wirksamen σ-Effekte bzw. die Bindungsfixierung zurückgeführt werden könnte.^{2b}

Beim 5-Azaazulen (3a) als Derivat des Azulens (1a) tritt der π-Elektroneneinfluss klar in Erscheinung, und man erhält einen vernünftigen Zusammenhang mit den π_{ij} , der für die Abschätzung der ¹³C-chemischen Verschiebungen anderer Azaazulene geeignet erscheint und im Falle des 1,3-Diazaazulens (5) den besonderen Einfluss des freien Elektronenpaares des Stickstoffs auf die Signallage von C-4/C-8 erkennen lässt.

Damit ist, wie auch aus den Ergebnissen für Ergebnisse für die Methylazulene und -aceheptylene hervorgeht, der Ansatz (6) trotz seines begrenzten Wertes in quantitativer Hinsicht zumindest geeignet, auch in nichtbenzoiden Aromaten andere, nicht durch die π-Elektronen bedingte Effekte zu erfassen.

Tabelle 7. Berechnete ¹³C-chemische Verschiebungen von 4 und 5 sowie experimentelle Daten von 5.

	δ_C (ber.) 4	δ_C (ber.) 5	δ_C (exp.) 5
C-2	153.6	170.4	168.4
C-3	117.8	-	-
C-4	134.9	132.3	139.2
C-5	127.4	135.0	133.8
C-6	135.1	134.9	136.1
C-7	128.3	135.0	133.8
C-8	132.2	132.3	139.2
C-9	152.9	159.6	162.5
C-10	145.2	159.6	162.5

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^{13}C -NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen wurden mit der PFT-Technik in Deuteriochloroform bei 25.16 MHz mit einem Spektrometer Varian XL-100 aufgenommen. Bei den ^1H -breitbandenkoppelten Spektren betrug die digitale Auflösung 1.25 Hz/Punkt und bei den unentkoppelten Spektren, die für die Zuordnung herangezogen wurden, 0.25 Hz/Punkt.

Die Aceheptylene wurden mit Ausnahme von **2a**, **2b** und **2h** bereits in einer früheren Arbeit untersucht, die auch Zitate bzw. Angaben über ihre Synthese enthält.¹⁷ **2a**: l.c. 18; **2b**: l.c. 19; **2h**: l.c. 20.

Die Darstellung des 5-Azaazulens **3a** und seiner Derivate **3b–3d** ist in l.c. 21 bzw. 22 beschrieben, und **5** wurde nach l.c. 23 synthetisiert.

Danksagung—Herrn Prof. Dr. K. Hafner und seinen Mitarbeitern Drs. W. Richarz, H. Diehl und M. Gold danken wir für ihre Unterstützung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

LITERATUR

- ¹Herrn Prof. Dr. W. Lüttke zum 60. Geburtstag gewidmet.
^{2a}H. Spiesscke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Letters* **468** (1961); ^{2b}J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York (1972).
³M. Karplus und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **35**, 731 (1961).
⁴G. L. Nelson, G. C. Levy und J. D. Cargiole, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3089 (1972).
⁵L. Ernst, *J. Magn. Res.* **22**, 279 (1976).
⁶W. Kitching, M. Bullpitt, D. Gartshore, W. Adcock, T. C. Khor, D. Doddrell und I. D. Rae, *J. Org. Chem.* **42**, 2411 (1977).
⁷H. Günther, J. Prestien und P. Joseph-Nathan, *Org. Magn. Res.* **7**, 339 (1975).
⁸S. Braun und J. Kinkeldei, *Tetrahedron* **33**, 1827 (1977).
⁹D. J. Sardella, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2100 (1976).
¹⁰E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*. Verlag Chemie, Weinheim (1970).
¹¹L. Ernst, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 303 (1976).
¹²F. J. Weigert, J. Husar und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **38**, 1313 (1973).
¹³S. Braun und G. Frey, *Org. Magn. Res.* **7**, 194 (1975).
¹⁴K. Hafner, *Chimia* **27**, 640 (1973).
¹⁵L. J. Mathias und C. G. Overberger, *J. Org. Chem.* **43**, 3526 (1978).
¹⁶J.-A. Su, E. Siew, E. Brown und S. L. Smith, *Org. Magn. Res.* **11**, 565 (1978).
¹⁷S. Braun und J. Kinkeldei, *Tetrahedron* **33**, 3127 (1977).
¹⁸K. Hafner, *Pure and Appl. Chem.* **28**, 153 (1971); *Chr. Jutz, Chem. Ber.* **107**, 2383 (1974).
¹⁹K. Hafner und W. Richarz, persönliche Mitteilung.
²⁰K. Hafner und H. D. Diesel, persönliche Mitteilung.
²¹K. Hafner und M. Kreuder, *Angew. Chemie* **73**, 657 (1961).
²²M. Gold, Dissertation, TH Darmstadt, 1979.
²³T. Nozoe, T. Mukai und I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3352 (1954).