

Dimethyl-8,11,11-trimethyl-7-oxo-5,6-diazatricyclo-[6.2.1.0^{2,6}]undeca-2,4-dien-3,4-dicarboxylat (4)

3.56 g Diazocampher (20 mmol) und 2.82 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester (20 mmol) werden in 45 ml Benzol vereinigt und 125 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Äther/Petroläther (1/1) aufgenommen und über 40 g Silicagel chromatographiert. Nach den ersten Fraktionen (Ausgangsmaterial) erhält man durch Elution mit Äther/Petroläther (3/1) 4.70 g farbloses, zähes, analysenreines (4). Die Kristallisation gelingt durch Aufnehmen in Diisopropyläther und Verdampfen des Lösungsmittels.

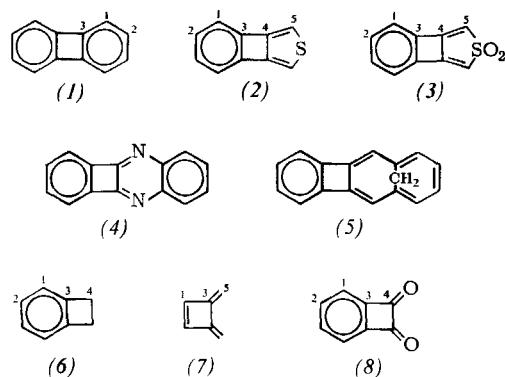
Eingegangen am 21. Dezember 1972 [Z 764]

¹³C-Kernmagnetische Resonanz von Biphenylen und analogen Verbindungen^[1]

Von Alan J. Jones, P. J. Garratt und K. Peter C. Vollhardt^[a]

Neuere Beobachtungen, daß der Beitrag des diamagnetischen Ringstroms zu den ¹³C-kernmagnetischen Resonanzen gegenüber dem Gesamtwert unbedeutend ist^[2], legen es nahe, den Beitrag des sogenannten paramagnetischen Ringstroms zur ¹³C-kernmagnetischen Resonanz von Biphenylen (1)^[3] erneut zu untersuchen. Nach unserer Ansicht kann ein einziges Molekül wie Biphenylen nicht als Modell zur Abschätzung des paramagnetischen Ringstromeffekts verwendet werden. Es ist korrekter, die Lage der ¹³C-NMR-Signale von Systemen zu vergleichen, bei denen der Ringstrom vorhanden oder nicht vorhanden sein kann und deren Geometrie sich nicht zu stark unterscheidet^[2].

Seit es möglich ist, die Biphenylen-Analoga (2)–(5)^[4–7] zu synthetisieren, können diese Bedingungen erfüllt werden. Uns interessieren speziell Benzocyclobuta[1,2-c]thiophen (2) (2-Thianorbiphenyl)^[4] und sein Dioxid, das Sulfon (3). Die Verbindung (2) ist isoelektronisch mit Biphenylen. Für den Vergleich mit dem potentiellen Cyclobutadien-Derivat (1) ist (2) demnach eine Verbindung mit und (3) eine Verbindung ohne Ringstrom.



Die ¹³C-NMR-Signale^[8] der Verbindungen (1)–(3) und der Modellverbindungen (6)–(8) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Dabei fällt folgendes auf: a) Die ¹³C-NMR-Signale und ihr Gesamtbereich^[10] bei den potentiellen 4nπ-Cyclobutadien-Derivaten (1) und (2) sind bemerkenswert ähnlich. b) Die genannte Ähnlichkeit des Gesamtbereichs läßt sich auch

Tabelle 1. ¹³C-chemische Verschiebungen (in ppm) von Biphenylen und verwandten Verbindungen^[a]. Die Zuordnungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, aufgrund konventioneller Techniken^[9] gesichert.

Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Gesamtbereich der chem. Verschiebung
(1)	117.8 ₃	128.4 ₋	151.7 ₋			33.9 ₄
(2) [b]	118.1 ₃	128.4 ₄	145.6 ₅	146.6 ₈	112.5 ₁	34.1 ₇
(3) [c]	134.3 ₀	124.7 ₅	145.2 ₄	142.3 ₄	111.9 ₀	33.3 ₄
(6)	122.2 ₉	126.5 ₀	146.3 ₁	133.0 ₇		24.0 ₂
(7)	145.8 ₋		149.7 ₆		94.5 ₆	
(8)	135.4 ₅	122.3 ₇	173.2 ₀	194.2 ₈		

[a] Alle Spektren wurden in CDCl₃-Lösung bestimmt; Standard: TMS intern.

[b] Die Zuordnung von C-1 und C-2 wurde aufgrund der Analogie mit Biphenylen getroffen. C-3 und C-4 wurden nicht unterschieden.

[c] Die Zuordnung von C-1 und C-2 wurde aufgrund der Analogie mit dem Dion (8) und Styrol getroffen. C-3 und C-4 wurden nicht unterschieden.

bei den cyclobutan-substituierten Benzolen (3) und (6) beobachten. c) Die Signale des quartären Kohlenstoffatoms C-3 an der Verknüpfungsstelle zwischen Benzolring und viergliedrigem Ring liegen bei (1), (2), (3) und (6) ähnlich (Mittelwert 147.2 ppm) und entsprechen in ihrer Lage etwa dem Signal von C-3 in 3,4-Dimethylenyclobuten (7) (149.8 ppm). d) Schließlich muß auch die ähnliche Lage der C-5-Signale in (2) und (3) berücksichtigt werden.

Die Ähnlichkeit der ¹³C-NMR-Signale und ihres Gesamtbereiches bei (1) und (2) legt eine elektronische Übereinstimmung nahe und rechtfertigt unseren Vergleich von (1) und (2) mit (3). Die anderen in b) bis d) aufgeführten Ähnlichkeiten lassen es sinnvoll erscheinen, diese Daten als Ausdruck additiver Substituenteneffekte anzusehen. Es ist klar, daß die Signale bei tiefem Feld (Mittelwerte 148.0 ppm) der quartären Zentren C-3 und C-4 in (1) und (2) nicht außergewöhnlich liegen, denn die Stammverbindung (6), das Sulfon (3) und das Dimethylenyclobuten (7) zeigen ähnliche Signale (Mittelwert 147.1 ppm). Daß jedoch das Signal von C-4 in (3) – verglichen mit dem von C-4 in (2) – um 5–6 ppm nach hohem Feld verschoben ist und daß das Signal von C-5 in (3) (111.9 ppm) demjenigen des analogen C-Atoms im Styrol ähnelt (113.6 ppm)^[11], sind starke Hinweise darauf, daß die Doppelbindung zwischen C-4 und C-5 in (3) verhältnismäßig stark lokalisiert ist.

Wenn man Benzocyclobuten (6) als Stammverbindung dieser Reihe ansieht, sollte ein Vergleich der ¹³C-NMR-Signale von C-1 und C-2 von (1), (2), (3) und (8) lehrreich sein. Bei (1) bzw. (2) verschieben sich die C-1-Signale gegenüber denen von (6) nach hohem Feld (4.5 bzw. 4.2 ppm) und die C-2-Signale nach tiefem Feld (2.0 bzw. 1.9 ppm). Bei den Verbindungen (3) bzw. (8) lassen sich Verschiebungen der C-1-Signale nach tiefem (12.0 bzw. 13.2 ppm) und der C-2-Signale nach hohem Feld (1.7 bzw. 4.1 ppm) beobachten. Diese Vergleiche und frühere Überlegungen bezüglich C-3 und C-5 von (3) legen die Vorstellung nahe, daß die Verbindungen (3) und (8) einander elektronisch ähnlich sind; daraus folgt, daß sie als

[*] Dr. A. J. Jones
Department of Chemistry, University of Alberta
Alberta, Edmonton (Canada)

Dr. P. J. Garratt und Dr. K. P. C. Vollhardt
Department of Chemistry, University College
20, Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

Benzocyclobutene betrachtet werden können, die an C-4 verhältnismäßig stark lokalisierte Doppelbindungen tragen.

Es bleibt noch die Aufgabe, die Lage der ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen (2) und (3) miteinander in Einklang zu bringen. Die ähnliche Lage der Signale von C-5 in (2) und (3) kann entweder darauf beruhen, daß 1. die Doppelbindungen im Heteroring von (2) verhältnismäßig stark lokalisiert sind – (2) also beträchtlichen Dimethylenbenzocyclobutencharakter hat – oder 2. im viergliedrigen Ring von (2) ein paramagnetischer abschirmender Ringstrom vorhanden ist, der den im Thiophenring induzierten diamagnetischen Ringstrom kompensiert. Die zweite Möglichkeit erscheint weniger wahrscheinlich, da magnetische Effekte, die durch diamagnetische Ringströme induziert werden, bekanntlich^[2,12] unmittelbar nach dem Übergang von Positionen außerhalb zu Positionen innerhalb des Ringes ihr Vorzeichen wechseln. Folglich wird für das ^{13}C -NMR-Signal von C-5 ein diamagnetischer Beitrag des Thiophenringes von Null erwartet. Die Verschiebung des Signals von C-5 um 0.6 ppm nach tiefem Feld gegenüber dem des entsprechenden Signals von (3) liegt demnach in der falschen Richtung für den erwarteten „dominannten“ paramagnetischen Effekt. Außerdem ist anzunehmen, daß die Annullierung der möglichen diamagnetischen und paramagnetischen Effekte in (2) eine Verschiebung der Signale von C-1 und C-2 verglichen mit denen von (3) nach hohem Feld bewirkt. Beobachtet wird eine große Verschiebung des Signals von C-1 nach hohem Feld (16.2 ppm); die Verschiebung des Signals von C-2 nach tiefem Feld (3.6 ppm) kann aber nicht mit einem Ringstrommodell in Einklang gebracht werden.

Wir schlagen daher vor, daß die Verschiebung des C-1-Signals nach hohem und des C-2- sowie C-5-Signals in (2) nach tiefem Feld, verglichen mit (3), die Folge eines Beitrags der delokalisierten Thiophenstruktur zu (2) ist. Außerdem legen die Ähnlichkeiten und Unterschiede der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von C-1 bis C-4 in den Verbindungen (1), (2) und (6) nahe, daß (1) und (2) benzol- bzw. thiophensubstituierte Benzocyclobutene sind.

Wir folgern, daß additive Beziehungen für die ^{13}C -chemischen Verschiebungen in den untersuchten Verbindungen verantwortlich sind. Auf der Basis der in a) bis d) aufgeführten Ähnlichkeiten müssen (1) und (2) als anellierte Benzocyclobutene angesehen werden, (3) dagegen ist ein Dimethylenbenzocyclobuten. Es ist jedoch bemerkenswert, daß alle bis jetzt isolierten stabilen polycyclischen Systeme [z. B. (1), (2), (4), (5)], die einen potentiellen Cyclobutadienring enthalten, den viergliedrigen Ring sowohl in der Dimethylenbenzocyclobuten- als auch in der Dimethylenbenzocyclobutenform unterbringen können, wobei das aromatische System, mit dem er verbunden ist, nur partiell unterbrochen wird^[13]. Wie erwartet sorgt diese Eigenschaft für eine hohe Reaktivität bei Additionen^[5]. Der Unterschied der ^1H -NMR-Signale von (2) und (3) könnte trotzdem noch durch das Postulat des paramagnetischen Ringstroms erklärt werden. Der Einfluß dieses „Stroms“ auf die ^{13}C -NMR-Signale wird jedoch als unbedeutend (1–3 ppm) gegenüber dem Gesamtbereich der ^{13}C -chemischen Verschiebung angesehen^[14].

Eingegangen am 4. September 1972 [Z 765]

[1] Teilweise vorgetragen auf dem First Rocky Mountain Regional ACS Meeting, Colorado State University, Juni 1972.

[2] A. V. Kemp-Jones, A. J. Jones, M. Sakai, C. P. Beeman u. S. Masamune, Can. J. Chem. im Druck.

- [3] A. J. Jones u. D. M. Grant, Chem. Commun. 1968, 1670.
- [4] P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, Chem. Commun. 1970, 109.
- [5] P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7087 (1972).
- [6] M. P. Cava, D. R. Napier u. R. J. Pohl, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2076 (1963).
- [7] P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 83, 111 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 125 (1971).
- [8] Bestimmt durch Impuls-Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektroskopie mit einem Bruker-HFX-90-Spektrometer, 22.63 MHz, Deuterium als Locksubstanz.
- [9] Übersicht siehe A. J. Jones, D. M. Grant u. K. F. Kuhlmann, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5013 (1969).
- [10] Der Gesamtbereich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen wird als Maß für die Extreme der Ladungsverteilung angesehen. Der Vergleich mit den chemischen Verschiebungen anderer alternierender Kohlenwasserstoffe lehrt, daß die Ladung in den betrachteten Systemen relativ stark lokalisiert ist.
- [11] K. S. Dhami u. J. B. Stothers, Can. J. Chem. 43, 510 (1965).
- [12] A. J. Jones, T. D. Alger, D. M. Grant u. W. M. Litchman, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2386 (1970).
- [13] Siehe P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1022 (1972). Die einzige Verbindung, bei der dies nicht zutrifft, ist 6,7-Diphenyl-3-thiabicyclo[3.2.0]heptatrien.
- [14] A. J. J. dankt dem National Research Council of Canada für finanzielle Unterstützung.

Existiert ein „Ringstromeffekt“ für die ^{13}C -kernmagnetische Resonanz? – Eine Untersuchung an überbrückten Annulenen^[**]

Von Harald Günther, Hans Schmickler,
Heinrich Königshofen, Klaus Recker und Emanuel Vogel^[*]

Theoretische Arbeiten und die bisherige experimentelle Erfahrung^[1] zeigen, daß die magnetische Abschirmungs- konstante σ des ^{13}C -Kerns im wesentlichen durch die unmittelbare elektronische Umgebung und durch den paramagnetischen Beitrag zur Abschirmung^[2] beeinflußt wird. Die in der Protonenresonanz-Spektroskopie zur Deutung der chemischen Verschiebung so wichtigen Nachbargruppen-Effekte (magnetischer Anisotropie-, Feld-, van-der-Waals-Effekt^[3]) treten daher in der ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie in den Hintergrund.

Von besonderem Interesse für die Annulenchemie ist die magnetische Anisotropie cyclisch konjugierter [4n]- und [4n+2]- π -Elektronensysteme, die als paramagnetischer bzw. diamagnetischer „Ringstromeffekt“ zum wichtigsten physikalischen Merkmal der Annulene avancierte^[4]. Die zunehmende Bedeutung der ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie für die Strukturaufklärung und Charakterisierung ungesättigter Systeme ließ es wünschenswert erscheinen zu untersuchen, inwieweit Ringstromeffekte auch für die chemische Verschiebung des ^{13}C -Kerns eine Rolle spielen, zumal bisherige vereinzelte Ergebnisse^[5–8] diese Frage nicht überzeugend klären konnten.

Für eine solche Untersuchung eignen sich besonders überbrückte Annulene wie (1), (3), (5) und (8)^[9], deren Brücken-C-Atome sich im diamagnetischen [(1), (3), (5)] oder paramagnetischen Bereich [(8)] des Anisotropie-

[*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. H. Schmickler, Dipl.-Chem. H. Königshofen, Dipl.-Chem. K. Recker und Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[**] Anwendungen der ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer u. T. Keller, Angew. Chem. 83, 585 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 563 (1971). Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachspende.