

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 Dimethylen-cyclobutencharakter 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 „dominanten“ 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 Dimethylen-cyclobutenform 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 Abschirmungskonstante 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.

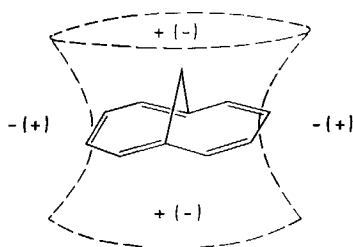
Von besonderem Interesse für die Annulenchemie ist die magnetische Anisotropie cyclisch konjugierter $[4n]$ - und $[4n+2]$ - π -Elektronensysteme, die als paramagnetischer bzw. diamagnetischer „Ringstromeffekt“ zum wichtigsten physikalischen Merkmal der Annulene avancierte^[4]. Die zunehmende Bedeutung 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, Zulpicher 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.

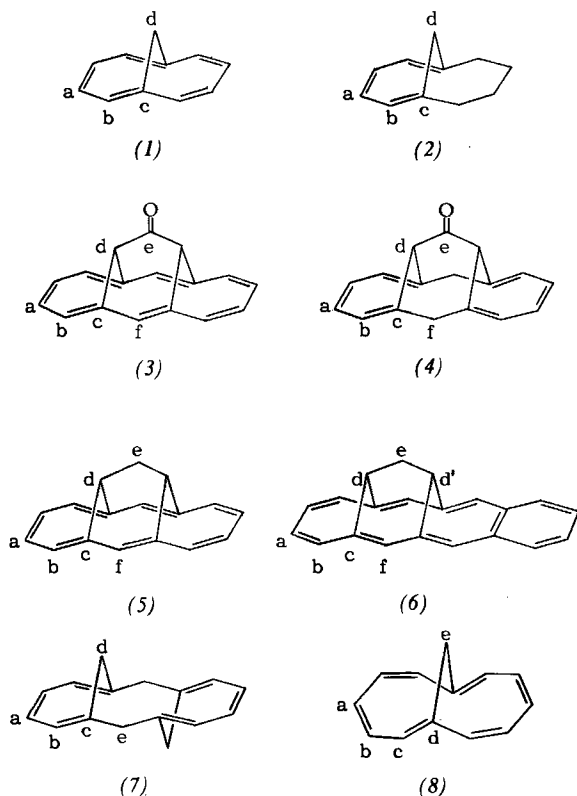
kegels der π -Elektronenwolke befinden (Abb. 1)^[10]. Da man nicht damit rechnen kann, einen möglichen Ring-



[2766.1]

Abb. 1. Diamagnetischer (paramagnetischer) Ringstromeffekt in überbrückten Annulenen.

stromeffekt für die ^{13}C -Resonanz mit Hilfe der an offenkettigen^[11,12] oder alicyclischen Verbindungen^[13] gewonnenen Substituentenkonstanten zu erfassen, müssen zusätzlich geeignete Vergleichsverbindungen vermessen werden. Dabei ist es wegen der Empfindlichkeit der ^{13}C -Resonanz für sterische Faktoren^[11] wichtig, solche Systeme auszuwählen, die hinsichtlich ihrer Geometrie dem betreffenden Annulen möglichst nahe verwandt sind. Im Idealfall sollte der einzige Unterschied zum Annulen die Abwesenheit eines dia- oder paramagnetischen Ringstroms sein. Die vorliegende Untersuchung, deren Ergebnisse schematisch in Abbildung 2 dargestellt sind, beschränkt sich daher auf die Systeme (1)–(8)^[14].



Für die Diskussion können wir dank ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen^[15–17] davon ausgehen, daß die [10]- oder [14]Annulene (1), (3) und (5) einen diamagnetischen Ringstromeffekt zeigen, während beim [12]-Annulenen (8) die Lage der Protonenresonanzen [$\delta(\text{H}_{\text{Ring}}) = 5.4\text{--}5.8$, $\delta(\text{CH}_2) = 6.1 \text{ ppm}$] die Existenz eines parama-

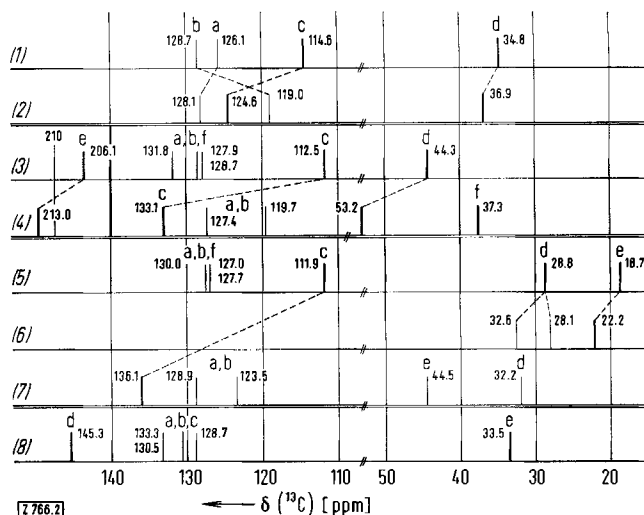


Abb. 2. Schematische Darstellung der ^{13}C -Resonanz-Spektren der Systeme (1)–(8). Als innerer Standard diente die ^{13}C -Resonanz im Tetramethylsilan. Aufnahmebedingungen: (2), (5)–(7): Raumtemperatur, in CCl_4 ; (1): Raumtemperatur, in CS_2 ; (3), (4): -80°C , in CD_2Cl_2 . Konzentration in allen Fällen ca. 1 mol/l oder geringer. Experimentell gesicherte Zuordnungen sind mit dicken Linien gezeichnet.

agnetischen Ringstroms erkennen läßt. Wie der Vergleich mit den Modellsubstanzen (2), (4), (6) und (7), bei denen im Magnetfeld kein Ringstrom induziert wird, dann zeigt (Abb. 2), üben in allen voll konjugierten π -Systemen die mit der Einführung der restlichen Doppelbindungen verbundenen Spannungseffekte den stärksten Einfluß auf die ^{13}C -Resonanz aus. Dies wird bereits durch die Lage der ^{13}C -Signale im Spektrum des 1,6-Methano-[10]annulens (1)^[18] unterstrichen. Hier findet man die Absorption der quartären Kohlenstoffatome bei höchstem Feld, obwohl diese Kerne nach bekannten Substituenteneffekten^[11] am wenigsten abgeschirmt sein sollten. Die Aromatisierung, d. h. der Übergang von (2) nach (1), führt dementsprechend nicht zu einer Tieffeld-, sondern zu einer Hochfeldverschiebung für die Resonanz von C(c). Da sich erfahrungsgemäß derartige Einflüsse über mehrere C-Atome fortpflanzen, wobei ihr Vorzeichen z. T. wechselt, kann aus den Verschiebungen für die anderen Perimeter-C-Atome, von denen ein Paar entschirmt wird, nicht auf die Existenz eines diamagnetischen Ringstromeffektes geschlossen werden. Damit verliert auch die für den Methylen-Kohlenstoff beobachtete Abschirmung an Aussagekraft.

Beim Verbindungspaar (3)/(4) sind die mit der Aromatisierung zu erwartenden geometrischen Einflüsse auf die ^{13}C -Resonanz geringer anzusetzen als bei (1)/(2), da die Struktur des Perimeters in beiden Systemen nur wenig differiert. So findet man die für Winkeldeformationen empfindliche $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung in beiden Verbindungen bei 1730 cm^{-1} ^[16]. Es ist daher interessant, daß hier – unabhängig von der korrekten Zuordnung – beim Übergang von (4) nach (3) die beiden äußeren Perimeter-C-Atome C(a) und C(b) entschirmt werden, während zugleich für die Brücken-C-Atome eine beträchtliche Abschirmung resultiert. Für den Carbonylkohlenstoff, dessen Resonanz am wenigsten durch andere Faktoren beeinflusst werden sollte, erhält man eine Verschiebung von $+7 \text{ ppm}$. Diese Beobachtung spricht deutlich für die Existenz eines diamagnetischen Ringstromeffektes auf die ^{13}C -Resonanz^[19].

Gestützt wird diese Interpretation durch die Ergebnisse für das Verbindungspaar (5)/(6). Auch hier sind die Unter-

schiede in der Geometrie sicherlich gering, und die Tiefdverschiebung der Brücken-C-Atome beim Übergang von (5) nach (6) kann der Abnahme des Ringstromeffekts, die durch ^1H -NMR-Untersuchungen eindeutig belegt ist^[20], zugeschrieben werden. Lediglich für die Resonanz von C(d') wird eine geringe Abschirmung gefunden, deren Ursache im Anisotropieeffekt des Benzolkerns gesehen werden kann. Auch das entsprechende Proton ist stark abgeschirmt. Ferner spricht die Tatsache, daß C(d) in (5) gegenüber C(d) in (7) um 3.4 ppm abgeschirmt ist, für einen Ringstromeffekt, denn bei Ersatz eines Wasserstoffs durch die CH_2 -Gruppe wäre normalerweise Entschirmung zu erwarten^[11,12].

Andererseits kann ein paramagnetischer Ringstromeffekt für die ^{13}C -Resonanzen im [12]Annulen (8) nicht nachgewiesen werden. Hier sollte der Methylen-Kohlenstoff entschirmt sein, jedoch lassen weder der Vergleich mit dem $[4n+2]$ - π -System (1) noch der mit dem olefinischen System (2) eine derartige Beeinflussung der ^{13}C -Resonanz erkennen^[21].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß auch für die ^{13}C -Resonanz ein diamagnetischer Ringstromeffekt existiert. In den meisten Fällen wird er jedoch durch andere Faktoren, welche die ^{13}C -Resonanz wesentlich stärker beeinflussen, überspielt. Ein paramagnetischer Ringstromeffekt ließ sich in unserem Fall nicht nachweisen. Dies steht in klarem Gegensatz zur Beeinflussung der ^1H -Resonanz, deren Verschiebung in den hier diskutierten Verbindungs-paaren eindeutig durch den Ringstromeffekt bestimmt

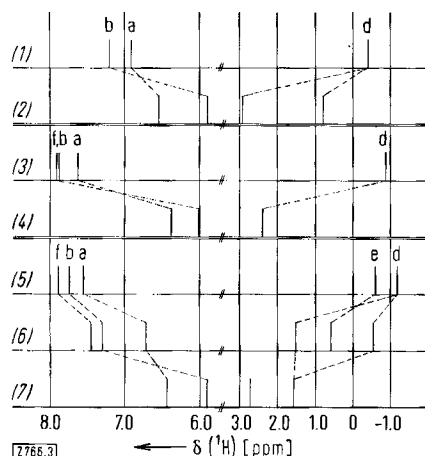


Abb. 3. Schematische Darstellung der ^1H -Resonanz-Spektren der Systeme (1)–(7) (nach [15–17, 20, 22]).

wird (Abb. 3). Die ^{13}C -Resonanz ist daher als Sonde für die magnetischen Eigenschaften cyclischer π -Systeme nicht geeignet. Unsere Beobachtungen bestätigen indessen andere Befunde^[1], nach denen sterische Effekte, wie Ringspannung und Winkeldeformationen, für die Lage der ^{13}C -Resonanzsignale eine dominierende Rolle spielen^[23].

Eingegangen am 17. Oktober 1972 [Z 766]

[1] a) E. F. Mooney u. P. H. Winsor, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 2, 153 (1969); b) E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, *Angew. Chem.* 83, 659 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 673 (1971); c) J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York 1972.

[2] A. Saika u. C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* 22, 26 (1954).

[3] L. M. Jackman u. S. Sternhell: *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*. Pergamon Press, London 1969, S. 61 ff.

[4] R. C. Haddon, V. R. Haddon u. L. M. Jackman, *Fortschr. Chem. Forsch.* 16, 103 (1971).

[5] J. J. Burke u. P. C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 1870 (1964).

[6] A. J. Jones, T. D. Alger, D. M. Grant u. W. M. Litchman, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2386 (1970).

[7] A. J. Jones, P. D. Gardner, D. M. Grant, W. M. Litchman u. V. Boelkelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2395 (1970).

[8] D. Doddrell u. W. S. Caughey, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 2510 (1972).

[9] E. Vogel u. H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76, 145 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 228 (1964); E. Vogel in: *Aromaticity*, *Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21*, 113 (1967); *Chimia* 22, 21 (1968); *Proc. Robert A. Welch Foundation Conf. Chem. Res.* 12, 215 (1968).

[10] Für das Vorzeichen des induzierten Sekundärfeldes am Ort der Perimeter-C-Atome existiert bisher noch keine theoretische Voraussage. Ergebnisse für die ^1H -Resonanz können hier wegen der unterschiedlichen Position der Kerne nicht ohne weiteres übernommen werden. Das einfache Modell einer Stromschleife oder Spule (Berücksichtigung zweier Ringströme entsprechend der π -Elektronenverteilung in den Kohlenstoff- $2p_z$ -Orbitalen) legt nahe, daß für planare Systeme das Sekundärfeld am Kohlenstoffkern verschwindet. Hinweise auf die Existenz eines Ringstromeffekts sind daher in erster Linie von den Resonanzen der Brücken-C-Atome zu erwarten.

[11] G. B. Savitsky u. K. Namikawa, *J. Phys. Chem.* 68, 1956 (1964).

[12] D. E. Dorman, M. Jautelat u. J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 36, 2757 (1971).

[13] D. K. Dalling u. D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 6612 (1967).

[14] Für die Überlassung von Substanzen danken wir den Herren Dipl.-Chem. G. Burri und Dr. W. Klug. 3,4-Benzo-1,6;8,13-propandiyliden-[14]annulen (6) wurde kürzlich von K. Recker und E. Vogel dargestellt (unveröffentlichte Ergebnisse). Die Synthese des 1,7-Methano-[12]annulens (8) gelang neuerdings H. Königshofen und E. Vogel (unveröffentlichte Ergebnisse). Alle Spektren wurden mit Hilfe der Fourier-Transform-Technik [1 b] an Substanzen mit natürlichem ^{13}C -Gehalt mit simultaner ^1H -Breitbandenkopplung vermessen (Gerät Bruker HF-90).

[15] H. Günther, *Z. Naturforsch.* 20b, 948 (1965).

[16] E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler u. W. Sturm, *Angew. Chem.* 82, 512 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 514 (1970).

[17] W. Bremser, J. D. Roberts u. E. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4307; H. Günther, D. Cremer u. E. Vogel, unveröffentlicht.

[18] Das ^{13}C -Spektrum von (1) wurde erstmals von W. Bremser vermessen (W. Bremser, persönliche Mitteilung).

[19] Wir konnten nachweisen, daß (4) bei Raumtemperatur im valenztautomeren Gleichgewicht mit der entsprechenden Norcaradienform vorliegt. Bei -80°C lassen sich die ^{13}C -Spektren beider Isomere getrennt beobachten. Um Temperatureffekte auszuschließen, wurde auch das Spektrum von (3) bei -80°C (CD_2Cl_2) vermessen, jedoch zeigten sich gegenüber dem Raumtemperatur-Spektrum praktisch keine Veränderungen.

[20] H. Günther, H. Schmickler, K. Recker u. E. Vogel, unveröffentlicht.

[21] Die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von (8) (vermessen bis ca. -80°C) legt nahe, daß in diesem Molekül eine Doppelbindungsverschiebung stattfindet. Die Lage der ^{13}C -Resonanzen sollte dadurch nicht oder nur wenig beeinflußt werden.

[22] E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer u. H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* 759, 1 (1972).

[23] Anmerkung bei der Korrektur (12. Febr. 1973): Soeben berichten R. H. Levin und J. D. Roberts, *Tetrahedron Lett.* 1973, 135, über einen schwachen diamagnetischen Ringstrombeitrag zur ^{13}C -Resonanzfrequenz einiger CH_2 -Gruppen im [12]-Paracyclophan.

Mit Nucleotiden substituierter Polyvinylalkohol als Träger für Oligonucleotid-Synthesen in flüssiger Phase^[**]

Von Herbert Schott^[*]

Zur Synthese von Oligonucleotiden nach dem Prinzip von Merrifield^[1] wurden modifizierte Polystyrole^[2], Poly-

[*] Dr. H. Schott
Institut für Biologie III der Universität
78 Freiburg, Schänzlestraße 9–11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.