

Angesichts derartig dramatischer Verschiebungen steht außer Zweifel, daß (7) seine elektronische und thermodynamische Stabilität in erster Linie der peripheren Delokalisierung des 14 π -Elektronensystems verdankt.

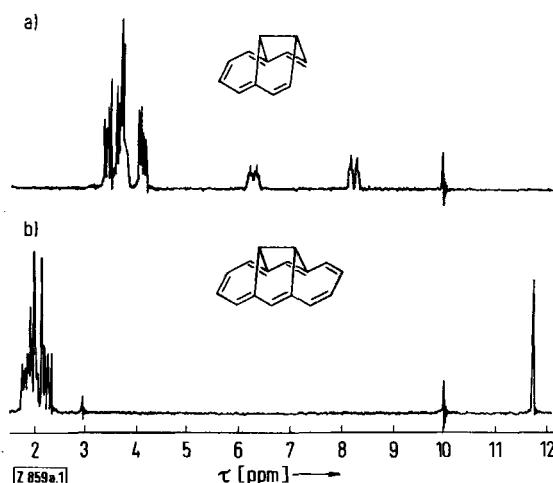


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von a) Tricyclo[5.4.1.0^{4,12}]dodeca-2,5,7,9,11(1)-pentaen (4) (in CCl_4) und b) 1,6,8,13-Äthandiyilden-[14]annulen (7) (in CDCl_3) (60 MHz; TMS als innerer Standard).

Auch ein UV-Spektrenvergleich läßt bei (4) keine Besonderheit in der π -Elektronenstruktur erkennen. Man findet, daß die UV-Spektren von (4), (10) und (11) einander sehr ähnlich sind und in ihrem Typ denen von 1,6-Dialkylcycloheptatrienen^[11] entsprechen. Das Spektrum des delokalisierten 1,6-Methano-[10]annulens ist demgegenüber mit dem des Benzols verwandt.

Die jüngst berichtete Parallelität in den ^{13}C -NMR-Spektren von (4) und 1,6-Methano-[10]annulen^[14], die im Sinne von (6) interpretiert wurde, ist durch einen Irrtum in der Zuordnung der ^{13}C -Resonanzsignale vorgetäuscht^[15]. Das Homoorientierungsproblem bei (4) wird durch diese Befunde im Grunde auf die noch ungelöste Frage zurückgeführt, in welchem Ausmaß Cycloheptatriene homoorientierenden Charakter besitzen. Die hier angewandten Methoden sind offensichtlich nicht empfindlich genug, um homokonjugative Wechselwirkungen in (4) zu erfassen.

Eingegangen am 19. April 1973 [Z 859a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] M. J. S. Dewar u. W. W. Schoeller, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1481 (1971); M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, ibid. 93, 7201 (1971); R. Hoffmann u. W.-D. Stohrer, ibid. 93, 6941 (1971).

[2] Zum Konzept der Homoorientiertheit siehe S. Winstein, Special Publ. Nr. 21. The Chemical Society, London 1967, S. 5; P. Bischof, R. Gleiter u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970).

[3] L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr. u. R. K. Russell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4739 (1972).

[4] E. Vogel, Pure Appl. Chem. 28, 355 (1971).

[5] E. Vogel u. H. Reel, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4388 (1972).

[6] Zur Homokonjugation bei überbrückten [14]Annulenen siehe die Diskussion von E. Heilbronner in: The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Vol. III, S. 58 (1971).

[7] W.-E. Bleck, W. Grimme, H. Günther u. E. Vogel, Angew. Chem. 82, 292 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 303 (1970).

[8] E. Vogel, Special Publ. Nr. 21. The Chemical Society, London 1967, S. 113.

[9] Die Bildung von (4) beim Zersetzen der Diazoverbindung (8) ist insoweit bemerkenswert, als der Versuch, Cycloheptatrienyldiazomethan auf analogem Wege in Semibullvalen umzuwandeln, nicht zum Erfolg führte; H. E. Zimmerman u. L. R. Sousa, J. Amer. Chem. Soc. 94, 834 (1972).

[10] 1,6-Divinylcycloheptatrien [$K_p = 52-53^\circ\text{C}/0.2 \text{ Torr}$; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 237$ ($\epsilon = 45200$), 245 (57500) und 330 nm (6300)] wurde durch Umsetzung von 1,3,5-Cycloheptatrien-1,6-dicarbaldehyd mit Triphenylphosphoniummethyld gewonnen (unveröffentlichte Versuche mit W. Büschken).

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

[12] E. Vogel, R. Feldmann u. H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941. Die Ähnlichkeit in den UV-Spektren von (10) und seinem Homologen, in welchem die beiden Methylengruppen durch eine weitere Methylenegruppe verbunden sind (noch unveröffentlicht), erhärtet die schon früher aufgrund von NMR-Befunden geäußerte Vermutung, daß (10) in der syn-Konformation (räumliche Nachbarschaft der beiden CH_2 -Gruppen) vorliegt; E. Vogel, R. Feldmann, H. Düwel, H.-D. Cremer u. H. Günther, Angew. Chem. 84, 207 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 217 (1972).

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

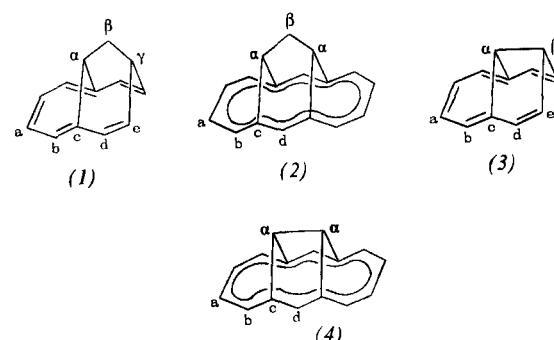
[14] E. Wenkert, E. W. Hagaman, L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr. u. R. K. Russell, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 135.

[15] H. Günther, H. Schmidkler, U. H. Brinker, K. Nachtamp, J. Wassen u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 762 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 9 (1973).

Zur Bedeutung stereochemischer Faktoren für die chemische Verschiebung der ^{13}C -Resonanz^[**]

Von Harald Günther, Hans Schmidkler, Udo H. Brinker, Klaus Nachtamp, Jürgen Wassen und Emanuel Vogel^[*]

Bisher lehrt die Erfahrung^[11], daß die kernmagnetische ^{13}C -Resonanzfrequenz von stereochemischen Faktoren wie Konformation, Ringgröße und Ringspannung empfindlich beeinflußt wird, während sie andererseits auf Unterschiede in der π -Elektronenstruktur ungesättigter cyclischer Systeme nicht signifikant anspricht. Insbesondere spielt der Ringstromeffekt hier nur eine untergeordnete Rolle^[2, 3]. Versuche, ^{13}C -NMR-Daten bei vergleichenden Untersuchungen an olefinischen und potentiell aromatischen Systemen als Aromatizitätskriterien zu benutzen^[4-6], sind daher nicht ohne Risiko, wie wir am Beispiel der Verbindungen (1)-(4)^[7-9] zeigen.



Die ^1H -NMR-Spektren weisen eindeutig (1) und (3) als olefinisch^[7], (2) und (4) jedoch als delokalisierte [14]Annulene aus^[8, 9]. Im Gegensatz dazu geht aus Tabelle 1

[*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. H. Schmidkler, Dipl.-Chem. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. K. Nachtamp, Dipl.-Chem. J. Wassen und Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[**] Anwendungen der ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 6. Mitteilung: H. Günther, H. Schmidkler, W. Bremser, F. A. Straube u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 585 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 570 (1973).

Tabelle 1. $\delta(^{13}\text{C})$ -Daten der Verbindungen (1)–(4) [a].

	C_c	C_a	C_b	C_d	C_e	C_a	C_β	C_γ
(1)	119.5	120.4	125.3	127.3	114.0	29.9 (33.8)	24.1 (29.9)	33.8
(2) ^[2]	111.9	127.0	130.0	127.7	—	28.8	18.7	—
(3)	136.4	127.6	131.3	133.5	115.1	46.2	55.0	—
(4)	131.4	126.5	122.8	132.4	—	42.8	—	—

[a] Alle Werte in ppm, bez. auf internes TMS; Solvens $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ (5:1); Konz. 0.1 M. Experimentell gesicherte Zuordnungen sind kursiv, alternative Zuordnungsmöglichkeiten in Klammern angegeben. Die Spektren wurden mit einem Bruker-HX-90-Gerät bei 22.63 MHz Meßfrequenz unter ^1H -Breitbandentkopplung mit Fourier-Transform-Technik aufgenommen.

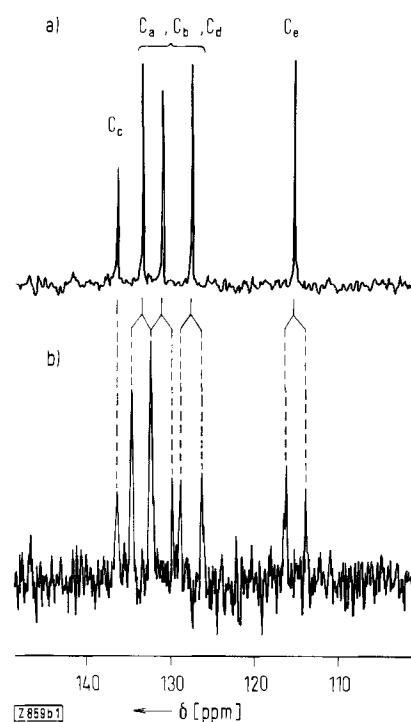


Abb. 1. Partielles ^{13}C -Fourier-Transform-NMR-Spektrum von (3): a) mit ^1H -Breitbandentkopplung, b) „off-resonance“- ^1H -Entkopplung.

hervor, daß in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die stereochemische Verwandtschaft dominiert: Nach dem Kriterium der maximalen Übereinstimmung der Resonanzfrequenzen muß man (1) und (2) sowie (3) und (4) einander zuordnen, während die verwandte elektronische Struktur der Verbindungspaare (1)/(3) und (2)/(4) aus den ^{13}C -Daten nicht abgeleitet werden kann.

Erst wenn der sterische Beitrag zur ^{13}C -NMR-Verschiebung durch den Vergleich (1)/(2) und (3)/(4) weitgehend eliminiert ist, läßt sich bei den Annulen für die Brückenc-Atome C_α und C_β eine Hochfeldverschiebung erkennen, deren Ursache zum Teil dem Ringstromeffekt zugeschrieben werden kann. In (3) wird danach kein Ringstrom induziert, und die Verbindung kann nicht als homoaromatisch gelten.

Diese Feststellung widerspricht der Interpretation des ^{13}C -NMR-Spektrums von (3) durch Wenkert et al.^[6], die (3) als ersten neutralen Homoaromat auffassen. Darüberhinaus haben die Autoren die Resonanz von C_c falsch zugeteilt und so zufällig eine Übereinstimmung mit der Resonanzfrequenz von C-1,6 in 1,6-Methano-[10]annulen

(114.6 ppm^[21]) hergestellt. Das relevante „off-resonance“-Experiment^[11], wodurch das Signal bei 136.4 ppm eindeutig als die C_c -Resonanz erkannt wird, zeigt Abbildung 1^[10].

Eingegangen am 10. Mai 1973 [Z 859b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] J. B. Stothers: Carbon-13 NMR Spectroscopy. Academic Press, New York 1972.

[2] H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 261 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 243 (1973).

[3] R. H. Levin u. J. D. Roberts, Tetrahedron Lett. 1973, 135.

[4] A. V. Kemp-Jones, A. J. Jones, M. Sakai, C. P. Beeman u. S. Masamune, Can. J. Chem. 51, 767 (1973).

[5] A. J. Jones, P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 85, 260 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 241 (1973).

[6] E. Wenkert, E. W. Hagaman, L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr. u. R. K. Russell, J. C. S. J. Chem. Comm. 1973, 135.

[7] E. Vogel, U. H. Brinker, K. Nachtkamp, J. Wassen u. K. Müllen, Angew. Chem. 85, 760 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 9 (1973).

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

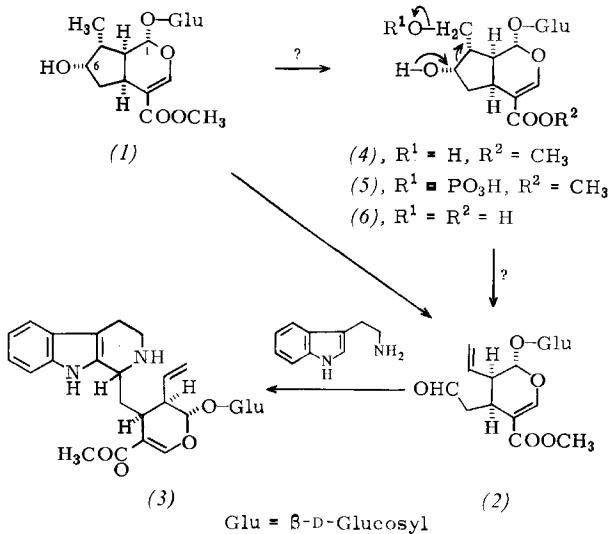
[9] E. Vogel u. H. Reel, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4388 (1972).

[10] Tieftemperaturmessungen gaben keinen Hinweis darauf, daß (3) an einer Valenztautomerie beteiligt ist.

Totalsynthese von Hydroxyloganin und Hydroxyloganinsäure^[**]

Von Lutz-F. Tietze^[*]

Die natürlich vorkommenden Monoterpen-Glykoside Loganin (1) und Secologanin (2) nehmen eine zentrale Stellung in der Biogenese der Indoalkaloide vom Typ Corynanthe^[1], Aspidosperma^[1] und Iboga^[1] sowie der Ipecacuanha^[2] und der Cinchona-Alkaloide^[3] ein.



[*] Dr. L.-F. Tietze

Fachbereich 17 Chemie, Institut für Organische Chemie
der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23 und
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of
Technology, Cambridge, Mass. 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem National Institute of Health (Grant GM 9686) gefördert.