

Der Einfluß anellierter Ringe auf die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan- und Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivaten¹⁾

Manfred Christl* und Rainer Herbert²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

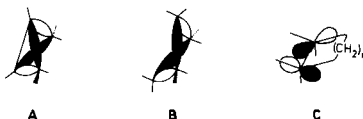
Eingegangen am 5. Oktober 1978

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivate **2–5** und der Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivate **7–10** und **12–15** zeigen eine starke Abhängigkeit von der Größe der anellierten Ringe. Insbesondere die nach tieferem Feld gerichteten γ -*anti*-Effekte und die nach höherem Feld gerichteten γ -*syn*-Effekte dieser Ringe unterliegen unerwarteten Variationen.

The Influence of Fused Rings on the ^{13}C Shieldings of Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane and Bicyclo[2.1.1]hexane Derivatives¹⁾

The ^{13}C shieldings of the tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane derivatives **2–5** and of the bicyclo[2.1.1]hexane derivatives **7–10** and **12–15** show a strong dependence on the size of the fused rings. Especially the γ -*anti*-effects, which cause downfield shifts, and the γ -*syn*-effects of these rings, which result in upfield shifts, are subject to unexpected variations.

An *endo*- und *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-7-en wurden kürzlich zwei richtungsabhängige Cyclopropaneffekte entdeckt³⁾, welche die chemischen Verschiebungen bestimmter γ -ständiger Kohlenstoffe stark beeinflussen. Im Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**2**) treten diese Effekte intramolekular auf, weswegen sich die Absorptionen von C-3 und C-4 um 26.1 ppm unterscheiden⁴⁾. Gegenüber dem C-1-Signal des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans (**1**), der Vergleichsverbindung ohne Cyclopropanring, erfährt die C-4-Absorption eine 6.4-ppm-Hochfeldverschiebung, die als normaler γ -Effekt^{5a, 6)} (γ -*syn*-Effekt) zu deuten ist. Die 19.7-ppm-Tiefeldverschiebung des C-3-Signals (γ -*anti*-Effekt) relativ zur **1**-Referenz wurde interpretiert als Folge der Wechselwirkung zwischen dem unbesetzten Walsh-Orbital des Dreirings (1a₁') – die Komponenten von Belang sind in C, n = 1, dargestellt – und dem besetzten 1a₂-Orbital des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems (**A**)^{4, 7)}. Aus räumlichen Gründen gelangt nur die Hälfte von **A** – dies sind in **2** die von C-3 ausgehenden Orbitalteile – mit C zur Überlappung, weswegen nur die C-3-Absorption den Tiefeld-effekt erfährt.



Dieses Konzept der Orbitalwechselwirkung wurde auf ungesättigte Verbindungen ausgedehnt⁷⁾, da olefinische Doppelbindungen und auch Aromaten günstigere Akzeptororbitale be-

sitzen als das Cyclopropan. Damit kann z.B. die anomale Lage der C-7-Absorption im Norbornadien plausibel erklärt werden. Bisher vermuteten wir die unmittelbare Ursache der Tieffeldverschiebungen in den Elektronendichteverminderungen an den betreffenden C-Atomen^{4, 7)}, die bei der Mischung eines besetzten und eines unbesetzten Orbitals (Charge transfer-Wechselwirkung) zwangsläufig auftreten. Allerdings sieht die Theorie der chemischen Verschiebung auch die Abhängigkeit von angeregten Zuständen vor, die immer dann besonders an Einfluß gewinnt, wenn tiefliegende unbesetzte Orbitale zur Verfügung stehen^{5b)}. Die erwähnten Akzeptororbitale von Dreiring, Olefin und Aromaten erfüllen nun genau diese Bedingung. Eine Entscheidung zwischen den beiden Alternativen erscheint gegenwärtig nicht möglich.

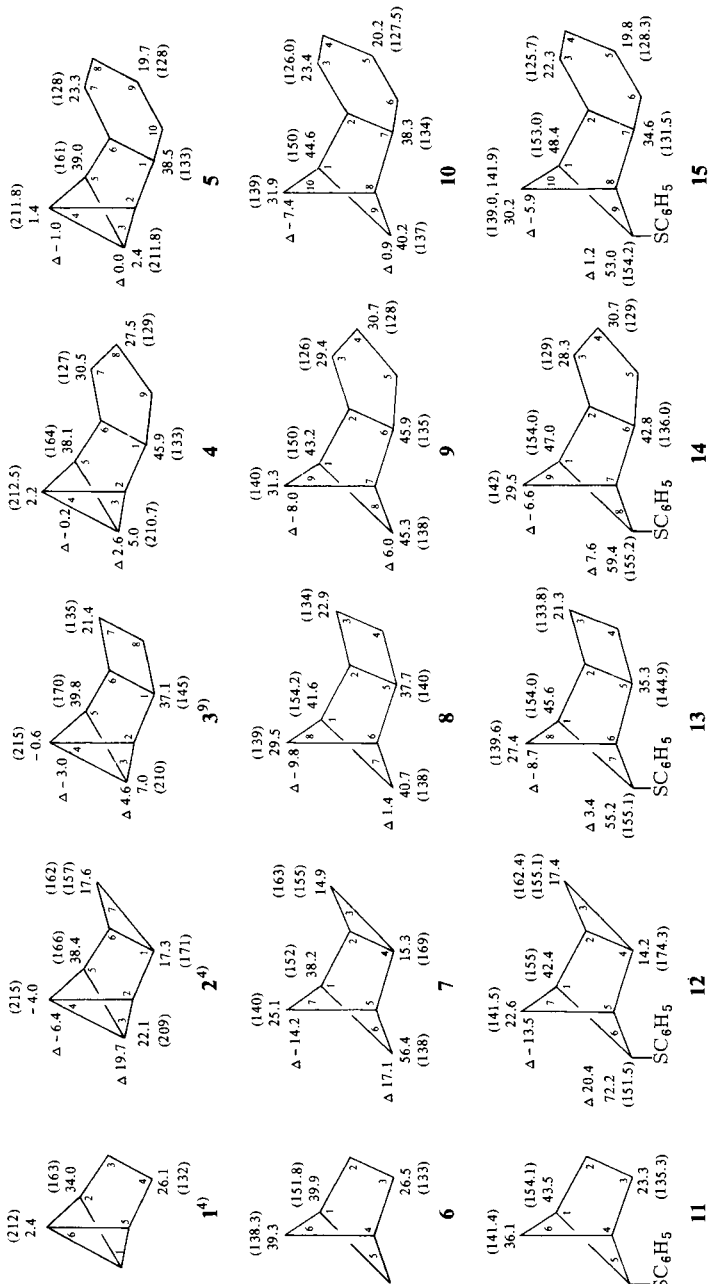
Die Gültigkeit des Orbitalmodells vorausgesetzt, war zu erwarten, daß im Vergleich zum Cyclopropanring anellierte Cyclobutan-, Cyclopentan- und Cyclohexanringe in dieser Reihenfolge immer kleinere Effekte ausüben. Wegen des abnehmenden p-Charakters der CC-Bindungsorbitale in diesen Systemen besitzt das Akzeptororbital – C zeigt nur die zur Wechselwirkung entscheidenden Teile – immer höhere Energie⁸⁾, die Mischung mit A büßt daher an Effizienz ein, womit die γ -*anti*-Effekte kleiner werden sollten. Von den chemischen Verschiebungen der zu **2** homologen Verbindungen **3**–**5** erhofften wir Aufschluß. Die ^{13}C -NMR-Daten von **3** erschienen zu Beginn unserer Untersuchungen in der Literatur⁹⁾.

Auch der Cyclobutanring kann mit seinem besetzten $1b_{1g}$ -Orbital (**B**)⁸⁾ als Donor wirken, so daß in der Reihe der Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivate **7**–**10** die Effekte der Ringanellierung parallel zu **2**–**5** beobachtbar sein sollten. In der vorstehenden Arbeit¹⁰⁾ sind die Synthesen von **4** und **5** beschrieben sowie auch jene von **7**–**10**, bei denen **12**–**15** als Vorstufen anfielen. Damit stehen auch zwei homologe Reihen substituierter Bicyclo[2.1.1]hexane zum Studium der Anellierungseffekte zur Verfügung. Im Schema 1 sind alle Daten zusammengestellt.

A. Zuordnung der chemischen Verschiebungen

Die Konstitution von **4** und **5** folgt eindeutig aus Linienzahl, Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten. Besonders die ^{13}C –H-Kopplungen über eine Bindung geben über den Typ des betreffenden C-Atoms Auskunft⁴⁾. Zur Unterscheidung von C-3 und C-4 dient das kürzlich entdeckte Feinstrukturkriterium¹¹⁾, gemäß dem das Signal des zum anellierten Ring *syn*-ständigen C-4 als Triplett (**4**: 8.8, **5**: 8.1 Hz) von Dubletts (**4**: 4.4, **5**: 3.7 Hz), jenes des *anti*-ständigen C-3 aber nur als Dublett (**4**: 2.2, **5**: 3.7 Hz) erscheint. Obwohl für **3** die Feinstruktur nicht mitgeteilt wurde⁹⁾, dürfte die Zuweisung aufgrund der chemischen Verschiebungen besonders im Vergleich zu **2** und **4** korrekt sein. C-7 und C-8 in **5** sind analog C-2 und C-3 in Norcaran¹²⁾ zugeordnet, was auch für die entsprechenden C-Atome in **10** und **15** gilt.

Auch in der Reihe **6**–**10** – über die Daten von **6** und **7** wurde schon kurz berichtet⁷⁾ – erlauben die oben erwähnten Hilfsmittel die weitgehende Zuordnung. **8** besteht aus zwei Cyclobutanringen, die *cis*-1,2 bzw. *cis*-1,3 miteinander verknüpft sind. Die plausible Annahme, daß der 1,3-überbrückte Ring der gespanntere ist, gestattet die Linie bei 41.6 ppm C-1, -6 zuzuweisen, da hier mit 154.2 Hz die größere Kopplungskonstante auftritt. Die andere in Frage kommende Absorption (C-2, -5) zeigt nur 140 Hz. Ein besonderes Kennzeichen trägt die C-1, -4-Absorption von **6**, nämlich eine 12-Hz-Feinaufspaltung, die $^3J_{\text{C-1, 4-H}}$ zukommen muß, weil außer 4-H alle anderen Protonen paarweise mit C-1



Schema 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (δ -Werte in ppm feldabwärts von Tetramethylsilan) und ^{13}C -H-Kopplungskonstanten (in Hz, Werte in Klammern) von Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan- und Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivaten in CDCl_3 (C_6D_6 bei 1 und 2). Die mit einem Δ versehenen Zahlen sind die γ -Effekte der Ringanelierung. Daten der Phenyl-C-Atome in 11–15: C-1 137.3–138.0, C-2 und C-3 128.0–129.4 (158–161), C-4 125.4–125.5 (161)

wechselwirken. Dieses Merkmal findet sich auch bei **7–15**, so daß für die Bicyclo[2.1.1]-hexan-Brückenkopf-C-Atome eine weitere Zuordnungshilfe besteht. Die Literaturwerte der chemischen Verschiebungen von **9**¹³⁾ und **10**¹⁴⁾ stimmen mit den jetzt gemessenen überein. Im Vergleich zu Lit.¹³⁾ mußten bei **9** aufgrund der Kopplungskonstanten die Zuordnungen von C-1 und C-2 vertauscht werden.

Ein eindeutiger Feinstrukturunterschied wie bei **2**, **4** und **5** zur Charakterisierung der zum anellierten Ring *syn*- und *anti*-ständigen γ -C-Atome (Methylen-C-Atome) in den Bicyclo[2.1.1]hexan-Systemen von **7–10** fand sich nicht. In Analogie zu **2–5** darf aber als gesichert gelten, daß dem *syn*-C-Atom jeweils die Hochfeld- und dem *anti*-C-Atom die Tieffeldabsorption angehört. Nur unter dieser Voraussetzung resultiert ein in sich konsistentes Bild, in das auch die Thioether **12–15** zwanglos eingefügt werden können. Der Vergleich von **11** mit **6** liefert folgende Substituenteneffekte für die Phenylthiogruppe: $\alpha = 12.5$, $\beta = 3.6$ und $\gamma = -3.2$ ppm. Durch Anwendung dieser Parameter auf **7–10** lassen sich für **12–15** die chemischen Verschiebungen abschätzen. Eine Ähnlichkeit mit den gemessenen Werten ergibt sich nur, wenn die Phenylthiogruppe an die *anti*-ständige Einerbrücke gebunden ist. Das C-5-Signal von **11** zeigt eine Long range-Dublettaufspaltung von ca. 20 Hz, die wahrscheinlich von der Wechselwirkung mit dem *trans*-vicinalen 6-*syn*-H herrührt. Dieses Charakteristikum taucht auch bei den Absorptionen der schwefeltragenden C-Atome in **12–15** auf.

B. Diskussion der Anellierungseffekte

Neben chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten enthält Schema 1 auch die γ -Effekte der an das Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan- bzw. Bicyclo[2.1.1]hexan-System anellierten Ringe. Dies sind die mit einem Δ versehenen Zahlen. Sie errechnen sich durch Subtraktion der chemischen Verschiebungen von C-1, -6 in **1**, von C-5, -6 in **6** und von C-5 und C-6 in **11** von den entsprechenden Werten in **2–5** bzw. **7–10** bzw. **12–15**.

In der Reihe **2–5** nehmen die γ -*anti*-Effekte (Tieffeldverschiebungen, positive Δ -Werte) von 19.7 beim Dreiring über 4.6 beim Vierring und 2.6 beim Fünfring auf 0.0 ppm beim Sechsring ab. Es wird also der aufgrund des Orbitalmodells vorhergesagte Trend gefunden. Bemerkenswert ist der große Sprung zwischen Dreiring und Vierring. Offenbar nimmt die Wechselwirkung des Bicyclo[1.1.0]butan-1a₂-Orbitals (A) mit dem betroffenen Akzeptororbital beim Übergang von Cyclopropan (1a₂'; C, n = 1) zum Cyclobutan (1a_{2g}'; C, n = 2) stark ab. Dies folgt auch aus theoretischen Rechnungen, die letzterem einen um ca. 9 eV⁸⁾ höheren Energieinhalt zuschreiben. Im Cyclohexanderivat **5** wird für C-3 mit der chemischen Verschiebung von 2.4 ppm genau der Wert des Vergleichssystems **1** erreicht. Der gesättigte Sechsring übt also keinen γ -*anti*-Effekt mehr aus.

Grob gesehen, zeigen die Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivate **7–10** die gleiche Tendenz. Mit 17.1 ppm fällt der γ -*anti*-Effekt des Dreirings in **7** nur wenig kleiner aus als in **2**. Überraschenderweise übersteigt aber die Wirkung des Vierrings in **8** mit 1.4 ppm kaum jene des Sechsrings in **10** (0.9 ppm) und ist beträchtlich kleiner als der Einfluß des Fünfrings in **9** (6.0 ppm). Die bei **12–15** beobachteten Werte sind im Vergleich zu denen von **7–10** etwas erhöht, gehen ihnen aber recht genau parallel, so daß am unerwarteten Reihenfolgetausch der Effekte von Cyclobutan und Cyclopentan kein Zweifel besteht. Möglicherweise sind die Ringsysteme der Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivate **6–15** weniger starr als die

der Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane **1–5**, deren zentrale Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung fixierte Atompositionen diktiert. Um energieerhöhenden ekliptischen Wechselwirkungen auszuweichen, könnten **6–15** Verzerrungen in Kauf nehmen, so daß die stabilsten Konformationen nicht mehr die *c_s*-Symmetrie besäßen, die jedoch NMR-spektroskopisch wegen Mittelung nach wie vor beobachtbar wäre. Rückwirkungen dieser Geometrieänderungen auf die erwähnten Orbitale kämen als Ursache für die von der Erwartung abweichenden γ -*anti*-Effekte von Cyclobutan und Cyclopentan in **8** und **13** bzw. **9** und **14** in Frage.

Die γ -*syn*-Effekte rufen Hochfeldverschiebungen (negative Δ -Werte) hervor, die in der Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Reihe von 6.4 beim Dreiring (**2**) über 3.0 beim Vierring (**3**) auf 0.2 und 1.0 ppm beim Fünfring (**4**) bzw. Sechsring (**5**) abnehmen. Normale γ -Effekte sind gewöhnlich um so größer, je näher sich die H-Atome von Substituenten und betroffenem C-Atom kommen, wobei die unmittelbare Ursache der Hochfeldverschiebungen – entweder die direkte sterische Wechselwirkung der H-Atome (Kompressionsverschiebungen) oder die Größe der Winkel der Bindungen zwischen ihnen – noch nicht geklärt ist⁶¹. Das Anwachsen des Abstandes zwischen 4-H und 7-*endo*-H beim Übergang von **2** über **3** nach **4** und **5** deutet die Reihenfolge der γ -*syn*-Effekte befriedigend. Die kleine Unregelmäßigkeit zwischen **4** und **5** geht vermutlich auf unterschiedliche, gewöhnlich nach tieferem Feld gerichtete δ -Effekte¹⁵⁾ der 8-Methylengruppen zurück.

Bei den Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivaten wird ausgehend von den Dreiringsystemen **7** und **12** eine monotone Abnahme der γ -*syn*-Effekte beobachtet. Das gesamte Niveau liegt aber im Vergleich zu **2–5** beträchtlich höher, was seine Ursache in der veränderten sterischen Situation hat. Der *syn*-Wasserstoff der Methylengruppe, die *syn*-ständig zum anellierten Ring angeordnet ist, kommt diesem erheblich näher als 4-H in **2–5**. Molekülmodelle zeigen, daß in **7** und **12** der Abstand der einander zugewandten H-Atome der Positionen 3 und 7 mit ca. 1.7 Å fast auf die Hälfte des entsprechenden Wertes in **2** (ca. 3.1 Å) verkürzt ist. Die bei **7** und **12** ermittelten Hochfeldverschiebungen stellen mit 14.2 und 13.5 ppm unseres Wissens Spitzenwerte normaler γ -Effekte dar.

Die chemischen Verschiebungen der Verknüpfungsstellen C-1, -6 in **2–5** und C-2 mit seinem Spiegelbild in **7–10** und **12–15** sind ebenfalls stark von der Natur des anellierten Rings geprägt. Sie wandern jedoch nicht monoton mit zunehmender Ringgröße nach tieferem Feld, wie das aufgrund der Werte der Stammkohlenwasserstoffe Cyclopropan bis Cyclohexan^{5c)} zu erwarten wäre. Zwar liegen in den Cyclopropanssystemen **2**, **7** und **12** die betreffenden Absorptionen bei höchstem Feld, aber das andere Extrem findet sich in den Cyclopentan-Derivaten **4**, **9** und **14** mit einem Abstand von ca. 8 ppm im Vergleich zu den Cyclobutan- und Cyclohexan-Systemen.

Aus den chemischen Verschiebungen von C-2, -5 in **2–5** und von C-1 und seinem Spiegelbild in **7–10** und **12–15** lassen sich die β -Effekte der Ringanellierung ablesen. Hier verhalten sich Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan- und Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivate verschieden. Bei **2–5** sind diese β -Effekte relativ zu **1** mit 4.1–5.8 ppm annähernd konstant, während bei **7–10** (**12–15**) relativ zu **6** (**11**) mit steigender Ringgröße ein Gang von –1.7 (–1.1) über 1.7 (2.1) und 3.3 (3.5) nach 4.7 (4.9) ppm beobachtet wird.

Die Förderung durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch ein Stipendium (R.H.) der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie wird dankend anerkannt. Fräulein Dipl.-Chem. C. Heller und Herrn Dr. W. Buchner gilt unser Dank für die Messung der Spektren.

Experimenteller Teil

Die Puls-Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WH-90-Gerät bei 22.64 MHz erhalten. Protonen-gekoppelte Spektren wurden mit den „gated decoupling“ Verfahren aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen, relativ zu internem Tetramethylsilan gemessen, sind mindestens auf 0.1 ppm reproduzierbar, während bei den Kopplungskonstanten jeweils die letzte der im Schema 1 angegebenen Stellen unsicher ist.

Literatur

- ¹⁾ Teile dieser Arbeit wurden auf der „Chemiedozententagung 1978“ in Berlin vorgetragen.
- ²⁾ Aus der Zulassungsarbeit R. Herbert, Univ. Würzburg 1978.
- ³⁾ K. Tori, M. Ueyama, T. Tsuji, H. Matsumura und H. Tanida, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 327.
- ⁴⁾ M. Christl, *Chem. Ber.* **108**, 2781 (1975).
- ⁵⁾ J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York and London 1972. — ^{5a)} S. 57, 112. — ^{5b)} S. 102ff. — ^{5c)} S. 60.
- ⁶⁾ K. Seidman und G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 659 (1977).
- ⁷⁾ M. Christl und R. Herbert, *Org. Magn. Reson.*, im Druck.
- ⁸⁾ W. L. Jorgensen und L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York, San Francisco, London 1973.
- ⁹⁾ L. R. Smith, G. E. Gream und J. Meinwald, *J. Org. Chem.* **42**, 927 (1977).
- ¹⁰⁾ R. Herbert und M. Christl, *Chem. Ber.* **112**, 2012 (1979), vorstehend.
- ¹¹⁾ M. Christl, H.-J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel und G. Freitag, *Chem. Ber.* **110**, 3745 (1977).
- ¹²⁾ F. Fringuelli, H. E. Gottlieb, E. W. Hagaman, A. Taticchi, E. Wenkert und P. M. Wovkulich, *Gazz. Chim. Ital.* **105**, 1215 (1975).
- ¹³⁾ B. Beijer und H. Suhr, *Chem. Ber.* **111**, 3949 (1978).
- ¹⁴⁾ H. Gotthardt und G. S. Hammond, *Chem. Ber.* **109**, 3767 (1976).
- ¹⁵⁾ S. H. Grover, J. P. Guthrie, J. B. Stothers und C. T. Tan, *J. Magn. Reson.* **10**, 227 (1973); S. H. Grover und J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **52**, 870 (1974); G. Engelhardt, H. Jancke und D. Zeigan, *Org. Magn. Reson.* **8**, 655 (1976).

[370/78]