

LITERATURE REFERENCES

- [1] E. DECAMPS, A. HADNI & J. M. MUNIER, Spectrochim. Acta 20, 373 (1964).
- [2] H. R. WYSS, R. D. WERDER & HS. H. GÜNTHER, Spectrochim. Acta 20, 573 (1964).
- [3] R. J. JAKOBSEN & J. W. BRASCH, J. Amer. chem. Soc. 86, 3571 (1964).
- [4] H. A. GEBBIE, N. W. B. STONE, F. D. FINDLAY & D. PYATT, Nature 205, 377 (1965).
- [5] H. S. GABELNICK & H. L. STRAUSS, J. chem. Physics, 46, 396 (1967).
- [6] S. G. KROON & J. VAN DER ELSKEN, Chem. physic. Letters, 7, 285 (1967).
- [7] P. DEBYE, «Polar Molecules», Chapter V, Chem. Catalog Co., New York 1929;
- [8] E. CONSTANT, Y. LEROY & L. RACZY, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 261, 4687 (1965).
- [9] G. W. CHANTRY & H. A. GEBBIE, Nature 208, 378 (1965).
- [10] N. HILL, Proc. physic. Soc. 78, 311 (1961).
- [11] Y. LEROY & E. CONSTANT, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 262, 1391 (1966).
- [12] J. THOMAS, C. SHOEMAKER & K. ERIKS, Acta cryst. 21, 12 (1966).
- [13] F. A. COTTON & W. HORROCKS, Spectrochim. Acta 17, 134 (1961).
- [14] A. M. SAUM, J. Polymer Sci. 42, 57 (1960).
- [15] R. P. BAUMAN, «Absorption Spectroscopy», p. 372, Wiley, New York 1962.
- [16] T. BÜRER & HS. H. GÜNTHER, Helv. 40, 2054 (1957).
- [17] R. D. WERDER, R. FREY & HS. H. GÜNTHER, J. chem. Physics 47, 4159 (1967).

143. Kernresonanzspektren des Cyclohexa-2,5-dien-1-on-Systems (para-Dienone)

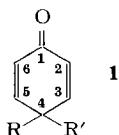
von W. Regel und W. von Philipsborn

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(14. V. 69)

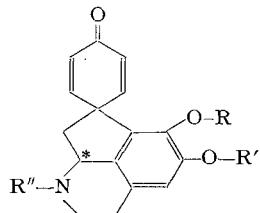
Summary. Proton and fluorine NMR. spectra of several *para*-dienones (4-allyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-diene-1-one and its 2- and 3-fluoro derivatives, a spirocyclic bis-dienone and two dienone alkaloids) have been analysed using multiple resonance, solvent effects, and computer techniques. The relative signs of all the H,H- and H,F-coupling constants of the *para*-dienone system have been determined. The nature and significance of long range coupling in cyclic and openchain cross-conjugated dienones is discussed in comparison with related systems of aromatic character.

Das Cyclohexa-2,5-dien-1-on-System **1** (*para*-Dienone) ist in den letzten Jahren in verschiedenartigen chemischen Arbeiten vermehrt in Erscheinung getreten. Erwähnt sei hier das Vorkommen dieses Chromophors in Naturstoffen (Terpene, Steroide,



Proaporphin-Alkaloide [1]), seine Bildung durch Desaromatisierungsreaktionen, die Dienon-Phenol-Umlagerung und die Synthese des neuartigen spiro-bis-Dienons **4** [2]. Eine Zusammenfassung der Fortschritte auf dem Gebiet der Chemie der Cyclohexadienone ist von WARING gegeben worden [3]. Die Bedeutung der Kernresonanzspektroskopie zur Charakterisierung von *para*-Dienonen wurde bereits frühzeitig er-

kannt. In unserem Institut untersuchte man bisher vor allem solche *para*-Dienone, die durch C-Alkylierung der korrespondierenden Phenole zugänglich sind [4] [5]. Eine erste eingehende Analyse ihrer Protonenresonanzspektren findet sich in [6]¹⁾. Diese Daten liessen sich bei der Strukturaufklärung der Proaporphin-Alkaloide Pronuciferin (**2a**) [8] und Crotonosin (**2b**) [9] einsetzen²⁾.

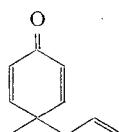


2a R = R' = R'' = CH₃

2b R = CH₃,
R' = R'' = H

In dieser Arbeit werden zunächst die Protonenresonanzspektren des Dienonteils der Alkaloide Pronuciferin (**2a**) und Crotonosin (**2b**) diskutiert. Wegen des chiralen Zentrums (*) weisen die Dienon-Protonen *vier* verschiedene chemische Verschiebungen auf, was die Analyse der Spektren vereinfacht.

Es folgt die Analyse der *AA'XX'*- bzw. *AA'BB'*-Systeme der Verbindungen 4-Allyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**3**) und Spiro[5.5]undeca-1,4,7,10-tetraen-3,9-dion (**4**).



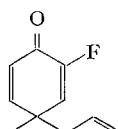
3



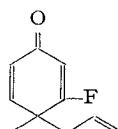
4

Das Spektrum der vier Dienon-Protonen von **3** besitzt bei 100 MHz weitgehendst *AA'XX'*-Charakter, was eine vollständige Vorzeichenbestimmung der Kopplungs-konstanten bei dieser Senderfrequenz verunmöglicht. Diese Information konnte jedoch bei Verb. **4** erhalten werden. Da die chemische Verschiebung der beiden Protonensorten relativ zueinander stark lösungsmittelabhängig ist, kann man durch geeignete Lösungsmittelgemische dem Spektrum genügend *AA'BB'*-Charakter verleihen, um alle gewünschten Parameter zu bestimmen.

Bei der Protonenresonanz-Analyse der Verbindungen **2** bis **4** traten mehrere weitreichende Spin-Spin-Kopplungen in Erscheinung. Da H, F-Kopplungen oft wesentlich grösser sind als die korrespondierenden H, H-Kopplungen, analysierten wir die Kernresonanzspektren von zwei Fluor-substituierten *para*-Dienonen (**5** und **6**), um diese



5



6

¹⁾ Die NMR-Spektren weiterer *para*-Dienone wurden unabhängig von uns auch von MABRY untersucht [7].

²⁾ Wir danken Prof. D. H. R. BARTON und Prof. K. BERNAUER für die Überlassung dieser Substanzen und für wertvollen Austausch von Informationen.

weitreichenden Kopplungen studieren zu können. Die relativen Vorzeichen der H,H- und der H,F-Kopplungskonstanten innerhalb des Dienon-Systems konnten durch homo- und heteronukleare Doppelresonanz-Experimente abgeklärt werden.

Diese beiden in der Literatur noch nicht beschriebenen Verbindungen **5** und **6** synthetisierten wir auf dem üblichen Wege [4] [5] aus den korrespondierenden fluorierten Kresolen (vgl. exp. Teil).

1. Analyse der Spektren. – 1.1. *Pronuciferin und Crotonosin*. Im Jahre 1963 fanden BERNAUER [8] und BARTON *et al.* [9] gleichzeitig und unabhängig voneinander einen neuen Typ von Benzylisochinolin-Alkaloiden, die einen 4,4-disubstituierten Cyclohexa-2,5-dien-1-on-Chromophor enthalten und als Proaporphine bezeichnet werden. Wir untersuchten die zuerst aufgefundenen Vertreter dieser Gruppe, Pronuciferin (**2a**) und Crotonosin (**2b**). Pronuciferin eignet sich insofern zu einer detaillierteren Protonenresonanzanalyse, da dieses Alkaloid in CD_3COCD_3 löslich ist, während sich Crotonosin nur in CD_3SOCD_3 hinreichend löst, was eine relativ grosse Halbwertsbreite der Resonanzsignale bedingt. Die ersten Kernresonanzdaten des Crotonosins sind von den englischen Autoren beschrieben [9] [10], diejenigen des Pronuciferins finden sich in [8].

Der hier interessierende Ausschnitt des 100 MHz-Protonenresonanzspektrums (6,0 bis 7,2 ppm) von Pronuciferin (racemisches synthetisches Produkt [11]) in CD_3COCD_3 ist in Fig. 1 abgebildet. In diesem Bereich absorbiert neben den vier Dienon-Protonen das aromatische Proton, dessen Signal bei 6,73 ppm als breites Singulett erscheint. Das chirale Zentrum (*) bedingt eine Nichtäquivalenz der chemischen Verschiebung der beiden α - bzw. der beiden β -Protonen. Sie absorbieren in zwei Gruppen getrennt bei 6,2 ppm und 7,0 ppm. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen α - und β -ständigen Protonen entspricht den normalen Erfahrungen³⁾ bei α,β -ungesättigten Ketonen und kreuzkonjugierten Dienonen [12]. Die Signalgruppe bei höherem Feld kommt den beiden Protonen in α -Stellung zur Carbonylgruppe zu, diejenige bei tieferem Feld den Protonen in β -Stellung.

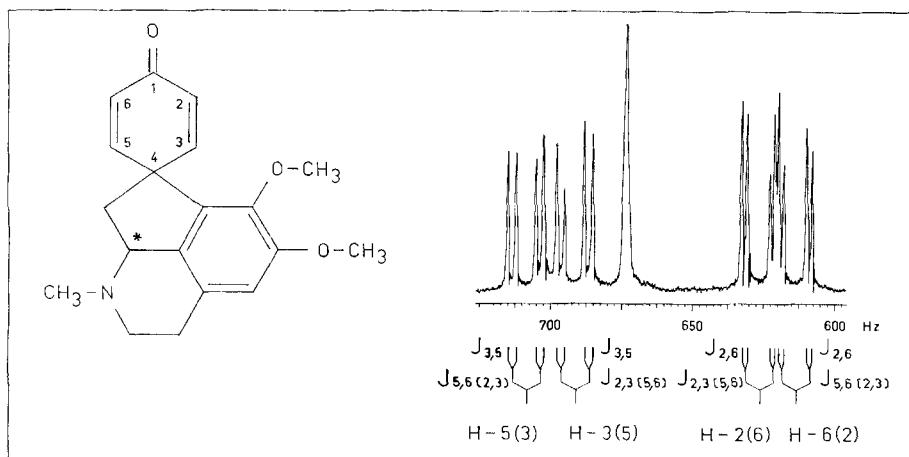


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Ausschnitt) von Pronuciferin (**2a**) in CD_3COCD_3

³⁾ Bezüglich Ausnahmen vgl. Kap. 2.1.1.

Das Spektrum besteht in erster Näherung aus vier Linien für jedes Dienon-Proton. Die Verknüpfung der Multiplette konnte durch Doppelresonanz-Experimente gesichert werden. Da man jedoch nicht entscheiden kann, welches der beiden zur Carbonylgruppe gehörenden α - bzw. β -ständigen Protonen bei tieferem und welches bei höherem Feld absorbiert, sind zwei Zuordnungen möglich. (Die alternative Zuordnung ist in Fig. 1 eingeklammert.) Die vier Linien jedes Protons werden durch eine 3J -Kopplung ($J_{2,3} = J_{5,6} = 10,1_5$ Hz) und eine 4J -Kopplung ($J_{3,5} = 2,9$ Hz; $J_{2,6} = 1,9$ Hz) verursacht.

Das hochauflöste Spektrum der Dienon-Region lässt eine zusätzliche Feinstruktur erkennen, die sich zum Zentrum der Multiplette hin verstärkt (Fig. 2a). Hierdurch und durch die Intensitätsverteilung wird angezeigt, dass bei der Interpretation des Spektrums die Ausserdiagonalelemente der das 4-Spin-System bestimmenden Säkulardeterminante nicht vernachlässigt werden können und die aus einer Analyse erster Ordnung gewonnenen Parameter einer Korrektur bedürfen.

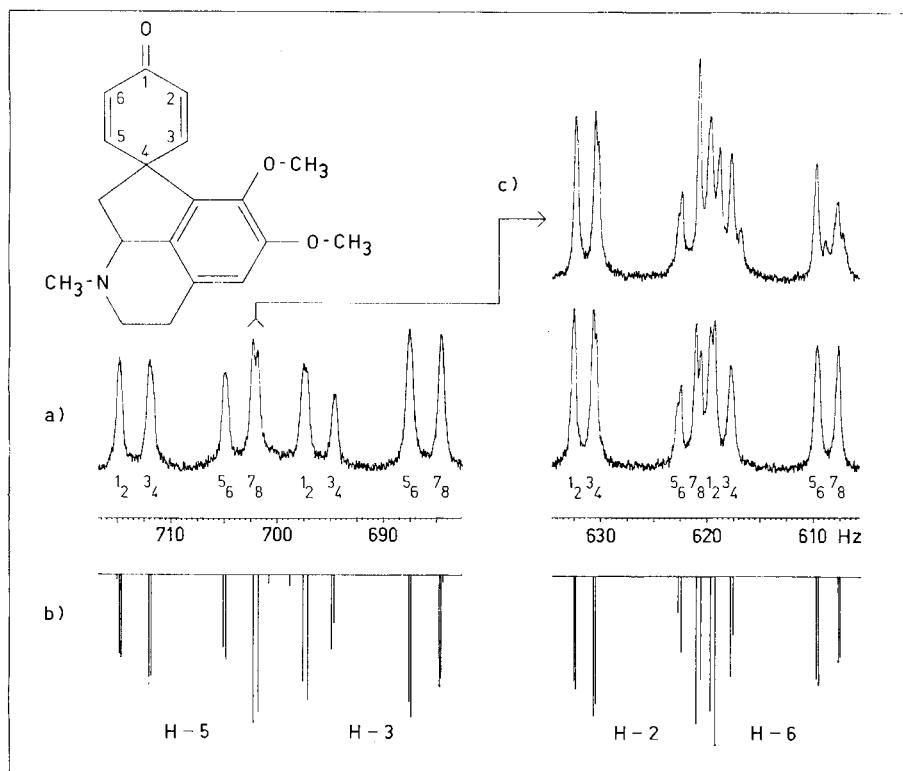


Fig. 2. Dienon-Region von Pronuciferin (2a)

a) ^1H -NMR-Spektrum, b) berechnetes Spektrum, c) Doppelresonanzspektrum

Das mit dem optimalen Parametersatz aus Tabelle 1 berechnete Spektrum ist in Fig. 2b abgebildet. Die Feinaufspaltung kann demnach nicht als Folge einer Kopplung $J_{2,5}$ und $J_{3,6}$ gedeutet werden. Diese beiden Kopplungskonstanten sollten sich – wie

Testrechnungen zeigen – durch Vergrösserung oder Verkleinerung der beobachteten Feinaufspaltung nach Betrag und Vorzeichen zu erkennen geben. Berücksichtigt man die Genauigkeit, mit der die Linienpositionen im vorliegenden Fall vermessen werden können, so folgt, dass $|J_{2,5}|$ und $|J_{3,6}| \leq 0,05$ Hz sein müssen. Die grosse Halbwertsbreite der Signale hat ihre Ursache in schwachen Kopplungen der Dienon-Protonen mit aliphatischen Protonen der Molekel.

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten⁴⁾ der Dienon-Protonen von **2a**
(CD₃SOCD₃)*

Chemische Verschiebungen [ppm]	Kopplungskonstanten [Hz]		
H–C(2):	6,268	$J_{2,3} = +10,1_5$	$J_{3,5} = +2,9$
H–C(3):	6,912	$J_{2,5} = 0,0$	$J_{3,6} = 0,0$
H–C(5):	7,079	$J_{2,6} = +1,9$	$J_{5,6} = +10,1_5$
H–C(6):	6,140		

Die durch einen Effekt höherer Ordnung bedingte Feinaufspaltung lässt sich zur experimentellen Bestimmung der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten heranziehen. Die beiden experimentellen Methoden, die man im allgemeinen verwendet, um die Vorzeichen der Kopplungskonstanten relativ zueinander zu bestimmen – selektive Spin-Spin-Entkopplung [13] und tickling-Experimente [14] – geben diese Information nicht unmittelbar. Sie legen lediglich fest, welche Übergänge gemeinsame Energieniveaux aufweisen. Dafür ist es aber ohne Bedeutung, ob eine Aufspaltung einer Kopplung entspricht oder nicht. Kennt man außer der Verknüpfung der Energieniveaux noch die Beträge der Kopplungskonstanten mit hinreichender Genauigkeit, so kann auf deren relatives Vorzeichen geschlossen werden⁵⁾.

Die selektive Bestrahlung der Übergänge 7 und 8 des Protons H–C(5) (Fig. 2c) lässt die Übergänge 7 und 8 des Protons H–C(2) zu einem Singulett degenerieren. Aus diesem Ergebnis folgt die Verknüpfung der Multiplette und gleiches Vorzeichen für die Kopplungskonstanten $J_{2,3}$, $J_{2,6}$, $J_{3,5}$ und $J_{5,6}$. Ferner spalten die Übergänge 2, 4, 6 und 8 des Protons H–C(6) auf, da es sich diesbezüglich um ein tickling-Experiment handelt. Hieraus kann jedoch kein Schluss hinsichtlich des Vorzeichens von $J_{3,6}$ gezogen werden, da das Ergebnis dieses tickling-Experiments keine endliche Kopplung $J_{3,6}$ voraussetzt.

Offen bleibt die Entscheidung zwischen den beiden Zuordnungsmöglichkeiten der Protonen. Es wurde versucht, durch Vergleich der chemischen Verschiebungen der Dienon-Protonen des Pronuciferins (**2a**) mit denen des Crotonosins (**2b**) diese Entscheidung herbeizuführen. Hierzu wurden beide Verbindungen im gleichen Lösungsmittel (CD₃SOCD₃) vermessen. Am Modell lässt sich erkennen, dass die OH- bzw. OCH₃-Gruppen nicht symmetrisch zu den Protonen an C(3) und C(5) stehen. Der erwartete Unterschied zwischen OH im einen Fall (**2b**) und OCH₃ im anderen Fall (**2a**) im Einfluss auf die chemischen Verschiebungen von H–C(3) und H–C(5) konnte jedoch nicht beobachtet werden, wie ein Vergleich der in Tab. 2 aufgeführten Parameter zeigt.

⁴⁾ Von den beiden Zuordnungsmöglichkeiten (vgl. Fig. 1) ist nur die eine angegeben.

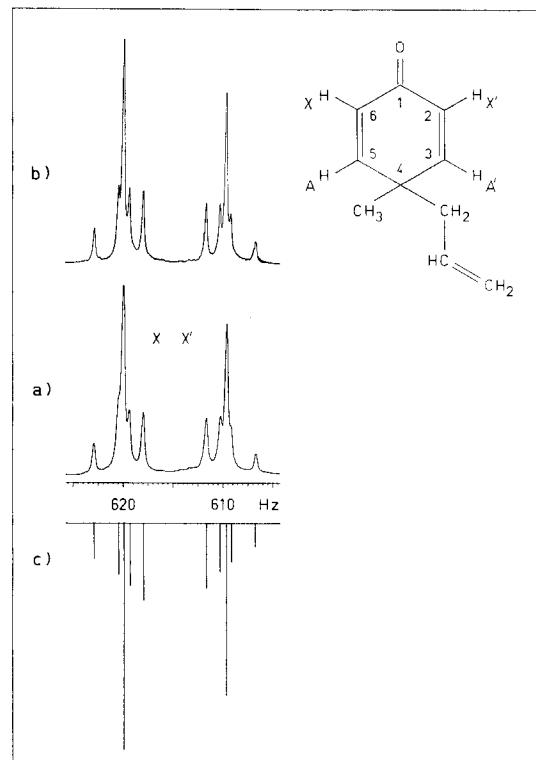
⁵⁾ Mit Hilfe der erwähnten Experimente kann man beispielsweise nicht zwischen den alternativen Parametersätzen eines *ABX*-Systems unterscheiden – deren Beträge verschieden sind – da sich für beide Parametersätze die gleichen Energieniveaux berechnen.

Tabelle 2. *Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Dienon-Protonen in Pronuciferin (2a) und Crotonosin (2b)* (CD_3SOCD_3)⁴

Chemische Verschiebungen [ppm]		Kopplungskonstanten [Hz]				
2a	2b	2a	2b	2a	2b	
H-C(2):	6,28	$J_{2,3}:$	9,9	9,8	$J_{3,5}:$	2,8
H-C(3):	7,03	$J_{2,5}:$	0	0	$J_{3,6}:$	0
H-C(5):	7,15	$J_{2,6}:$	1,8	2,0	$J_{5,6}:$	9,9
H-C(6):	6,16					9,8

1.2. *4-Allyl-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (3).* 4,4-disubstituierte *para*-Cyclohexadienone ohne Chiralitätszentrum liefern Kernresonanzspektren vom Typ $AA'BB'$ bzw. $AA'XX'$, da sie zwei Paare strukturäquivalenter Protonen enthalten, die jedoch magnetisch nichtäquivalent sind. Aus dieser Reihe haben wir die Protonenresonanzspektren von **3** und **4** analysiert.

Der XX' -Teil des 100-MHz-Spektrums der Dienon-Region von Verb. **3** (ca. 2M in CD_3COCD_3) ist in Fig. 3a abgebildet. Der AA' -Teil erscheint spiegelbildlich dazu bei tieferem Feld. Der bei höherem Feld liegende XX' -Teil wird den zur Carbonylgruppe

Fig. 3. $^1\text{H-NMR-Spektren von } 3$

a) XX' -Teil der Dienon-Region, b) Tripelresonanzspektrum der gleichen Protonen unter Bestrahlung der Methyl- und Methylengruppen an C(4), c) XX' -Teil des berechneten $AA'XX'$ -Spektrums

α -ständigen Protonen an C(2) und C(6) zugeordnet ($\delta_X = 6,15$ ppm). Die β -ständigen Protonen zeigen eine chemische Verschiebung von $\delta_A = 6,90$ ppm. Wie bereits beim Pronuciferin erwähnt und bei den Spektren der Verb. 5 und 6 näher diskutiert, verursachen weitreichende Spinkopplungen der Dienon-Protonen mit den Protonen der Seitenketten die beobachtete Linienverbreiterung. In einem Tripelresonanz-Experiment, bei dem die Protonen der aliphatischen Methylen- und der Methylgruppe zusätzlich bestrahlt werden, verschärfen sich die Linien (Fig. 3b), und ihre Abstände lassen sich sehr genau vermessen.

Die Analyse von Spektren des Typs $AA'XX'$ bzw. $AA'BB'$ ist in der Literatur ausführlich beschrieben [15]. Der Charakter eines $AA'XX'$ -Spektrums hängt wesentlich von der relativen Grösse der vier verschiedenen Kopplungskonstanten ab. Im vorliegenden Fall gelten die Relationen:

$$|J_{AX}| = |J_{A'X'}| \gg |J_{AX'}| = |J_{A'X}| \text{ und } |J_{AX}| = |J_{A'X'}| > |J_{AA'} + J_{XX'}|.$$

Dieser Typ ist besonders bei unsymmetrisch p -substituierten Benzolderivaten untersucht worden [16]. $AA'XX'$ -Spektren diskutiert man anhand der Parameter:

$$N = J_{AX} + J_{AX'}, L = J_{AX} - J_{AX'}, K = J_{AA'} + J_{XX'}, M = J_{AA'} - J_{XX'}.$$

Da die relative chemische Verschiebung der A- gegen die X-Protonen bei Verb. 3 genügend gross ist, kann man die Beträge der Parameter N, K und M dem Spektrum mit hinreichender Genauigkeit entnehmen wie in Fig. 4 angegeben.

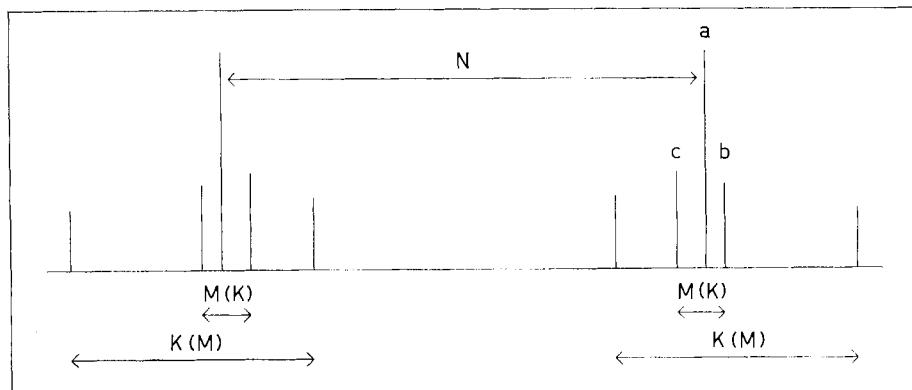


Fig. 4. Schematische Darstellung des hier besprochenen $AA'XX'$ -Spektrentyps

Wie aus der Analyse einer Vielzahl von substituierten *para*-Cyclohexadienonen bekannt ist [4] [6], beträgt die vicinale Kopplungskonstante $J_{AX} = 9,8$ bis $10,5$ Hz, was auch durch die Analyse der Verbindungen 2a und 2b bestätigt wird. Da man im vorliegenden Fall für $N = J_{AX} + J_{AX'}$ einen Wert von $10,2_5$ Hz erhält, muss die Kopplung $J_{AX'}$ sehr klein sein und somit der Parameter L das gleiche Vorzeichen wie N haben. Aus den gleichen zitierten Analysen folgt weiterhin, dass ausnahmslos $|J_{AA'}| > |J_{XX'}|$. Es darf daher, ohne eine Aussage über die relativen Vorzeichen von $J_{AA'}$ und $J_{XX'}$ vorwegzunehmen, gleiches Vorzeichen für K und M angenommen werden.

Um die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten J_{AX} , $J_{AA'}$ und $J_{XX'}$ abzuklären, wäre es notwendig, zwischen den folgenden vier Möglichkeiten zu unterscheiden:

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1. $N > 0; K > M > 0.$ | 3. $N > 0; M > K > 0.$ |
| 2. $N < 0; K > M > 0.$ | 4. $N < 0; M > K > 0.$ |

Testrechnungen zeigen, dass bei der grossen relativen chemischen Verschiebung der beiden Protonensorten eine Unterscheidung dieser vier Fälle nicht möglich ist. Diese gewünschte Information setzt eine drastische Verkleinerung der chemischen Verschiebung voraus, wie sie bei **4** durch geeignete Lösungsmittel erreicht wird.

Dagegen ist es leicht möglich zu entscheiden, ob N dem Betrage nach grösser ist als L und damit, welches Vorzeichen J_{AX} relativ zu $J_{AX'}$ hat. Zu diesem Zweck werden die folgenden Differenzen eingeführt (vgl. Fig. 4).

$$\Delta_1 = a - b; \quad \Delta_2 = c - a; \quad \Delta_2 - \Delta_1 = -2a + b + c.$$

Da man zwischen den erwähnten vier Fällen nicht unterscheiden kann, darf für die Beweisführung ohne Beschränkung der Allgemeinheit $K > M > 0$ und $N > 0$ angenommen werden.

Unter dieser Annahme berechnen sich [17] die Übergänge a , b und c zu:

$$\begin{aligned} a &= \nu_X - 1/2N, \\ b &= \nu_X - 1/2M - 1/2(M^2 + L^2)^{1/2}, \\ c &= \nu_X + 1/2M - 1/2(M^2 + L^2)^{1/2}. \end{aligned}$$

Die Differenz ($\Delta_2 - \Delta_1$) beträgt:

$$\Delta_2 - \Delta_1 = N - (M^2 + L^2)^{1/2}.$$

Damit lässt sich in jedem $AA'XX'$ -Spektrum L berechnen. Im vorliegenden Fall ist $L^2 \gg M^2$ und die Wurzel daher gut abzuschätzen:

$$\frac{\Delta_2 - \Delta_1}{L} = \frac{N}{L} - \left(1 + \frac{M^2}{L^2}\right)^{1/2} \approx \frac{N}{L} - 1 - \frac{M^2}{2L^2}.$$

Daraus folgt:

$$\Delta_2 - \Delta_1 \approx N - L - \frac{M^2}{2L} = 2J_{AX'} - \frac{M^2}{2L} \approx 2J_{AX'}.$$

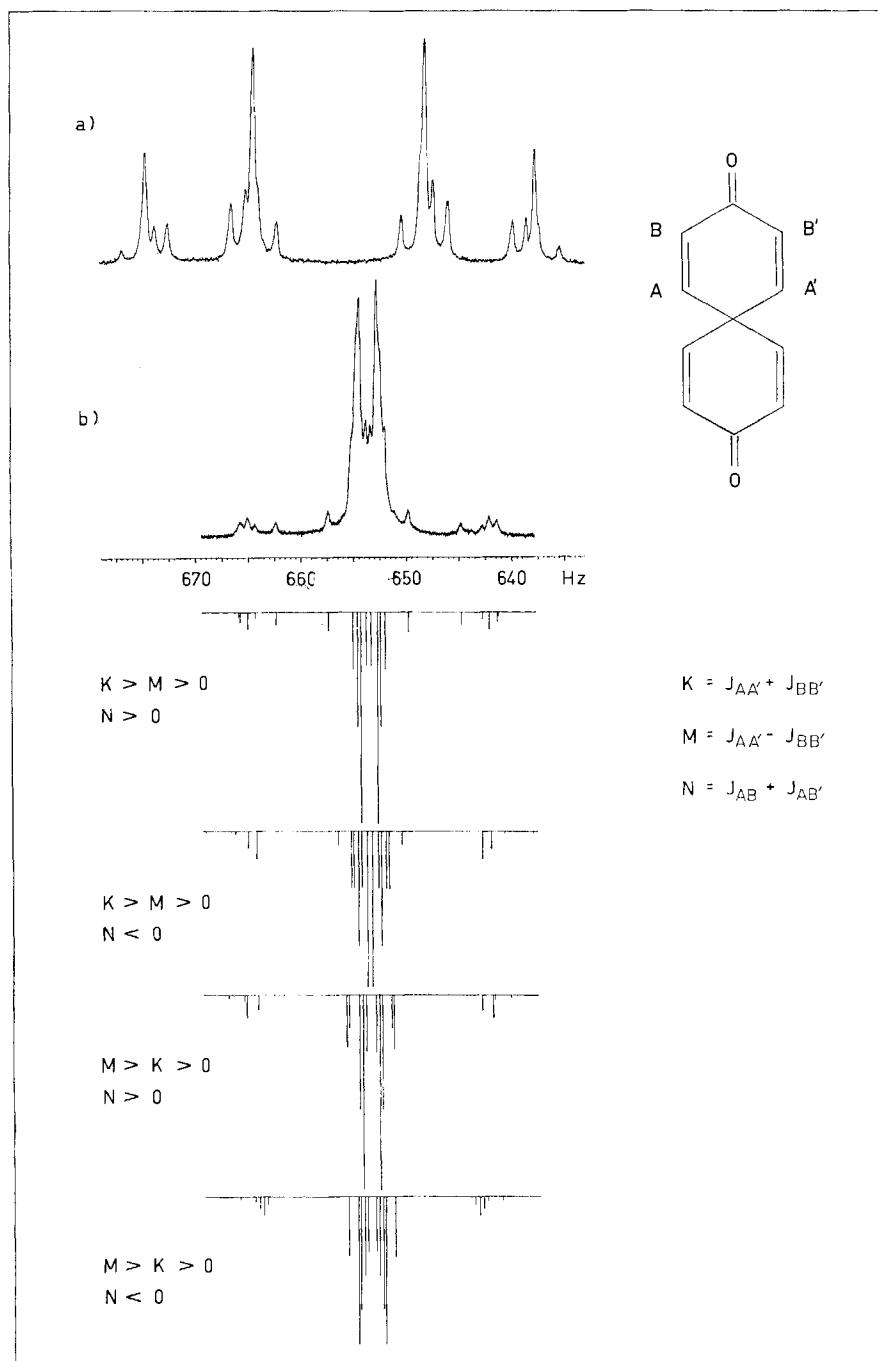
Somit ist das Vorzeichen von ($\Delta_2 - \Delta_1$) direkt mit dem Vorzeichen von $J_{AX'}$ relativ zu J_{AX} verknüpft.

Die definitiven Parameter von **3** wurden mit dem Rechenprogramm LAOCOON III (vgl. exp. Teil) iteriert und sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3. *Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **3***
(ca. 2 M in CD_3COCD_3)

Chemische Verschiebungen [ppm]	Kopplungskonstanten [Hz]	
$\delta_A = 6,899$	$J_{AX} = +10,1_5$	$J_{AA'} = 3,0$
$\delta_X = 6,150$	$J_{AX'} = +0,0_9$	$J_{XX'} = 1,9$

1.3. *Spiro[5,5]undeca-1,4,7,10-tetraen-3,9-dion* (**4**). Das Spektrum dieses spiro-bis-Dienons ist vom Typ $AA'A''A'''BB'B''B'''$. Da jedoch die Kopplungen zwischen

Fig. 5. $^1\text{H-NMR-Spektren von } \mathbf{4}$ a) in CD_3COCD_3 , b) in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{COCD}_3$ 9:1 (V/V) sowie berechnete Spektren

den beiden rechtwinkligen Dienonsystemen sehr klein sind und sich nur in einer Linienverbreiterung äussern, kann man das Spektrum in guter Näherung als ein in den Intensitäten verdoppeltes 4-Spin-System behandeln. Das Spektrum von **4** zeigt eine interessante Lösungsmittelabhängigkeit [2], die sich zur Bestimmung der Vorzeichenrelationen der Kopplungskonstanten ausnutzen lässt. In Aceton als Lösungsmittel erhält man ein $AA'BB'$ -Spektrum mit $AA'XX'$ -Charakter (Fig. 5a), während in CDCl_3 als Lösungsmittel alle Protonen die gleiche chemische Verschiebung zeigen (6,48 ppm) (vgl. 2.1.1). In Mischungen beider Lösungsmittel resultieren Spektren, bei denen die relative chemische Verschiebung der beiden Protonensorten zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt. Das in Fig. 5b abgebildete Spektrum wurde in einer Mischung von 90 Vol.-Proz. CDCl_3 und 10 Vol.-Proz. CD_3COCD_3 erhalten. Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen der zur Carbonylgruppe α - bzw. β -ständigen Protonen ist hier ungefähr so gross, wie er bei Verb. **3** wäre, falls man diese bei 10 MHz vermessen würde.

Dem Spektrum in Aceton entnimmt man wie im Fall der Verb. **3** approximative Werte für N , K und M , die mit dem Rechenprogramm LAOCOON III definitiv iteriert werden (vgl. Tab. 4). Von diesen Parametern ausgehend wurden die für das im Lösungsmittelgemisch erhaltene Spektrum (Fig. 5b) gültigen Werte iteriert. Das Ergebnis zeigt, dass beim Übergang von Aceton zu dem Lösungsmittelgemisch sich erwartungsgemäss nur die chemischen Verschiebungen verändert haben (vgl. Tab. 4).

Während sich beim Spektrum in Aceton wie beim Spektrum von **3** nicht zwischen den vier Fällen (S. 1361) unterscheiden lässt, wäre der Unterschied bei dem im Lösungsmittelgemisch vermessenen Spektrum augenfällig, wie ein Vergleich mit den in Fig. 5 abgebildeten berechneten Spektren zeigt. Nur derjenige Parametersatz, bei dem $K > M > 0$ und $N > 0$, vermag das gemessene Spektrum zu reproduzieren⁶⁾. Hieraus folgt gleiches Vorzeichen für J_{AX} , $J_{AA'}$ und $J_{XX'}$. Das Vorzeichen von $J_{AX'}$ bezogen auf J_{AX} konnte hier wie bei **3** abgeklärt werden.

Tabelle 4. *Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **4***

Chemische Verschiebungen [ppm]			Kopplungskonstanten [Hz]	
	CD_3COCD_3	$\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{COCD}_3$ 9:1 (V/V)	für beide Lösungsmittel	
δ_A :	6,684	6,572	$J_{AX} = +10,0$	$J_{AA'} = +3,0$
δ_B :	6,440	6,501	$J_{AX'} = +0,17$	$J_{XX'} = +1,7$

Auf Grund der Ähnlichkeit der Strukturen aller bisher besprochenen *para*-Dienone kann gleiches Vorzeichen der 3J - und 4J -Kopplungen auch für **2b** und **3** erwartet werden.

1.4. *4-Allyl-2-fluor-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on* (**5**) und *4-Allyl-3-fluor-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on* (**6**). – 1.4.1. Zuordnung der Resonanzsignale. Das Spektrum der Dienon-Region von **5** setzt sich aus dem Protonenresonanzspektrum von H-C(3), H-C(5) und H-C(6) (Fig. 6a) sowie dem Fluorresonanzspektrum von F-C(2) zusammen (Fig. 6b).

⁶⁾ Fälle, bei denen K und M ungleiches Vorzeichen haben, werden auch hier mit der Annahme $|J_{AA'}| > |J_{XX'}|$ ausgeschlossen.

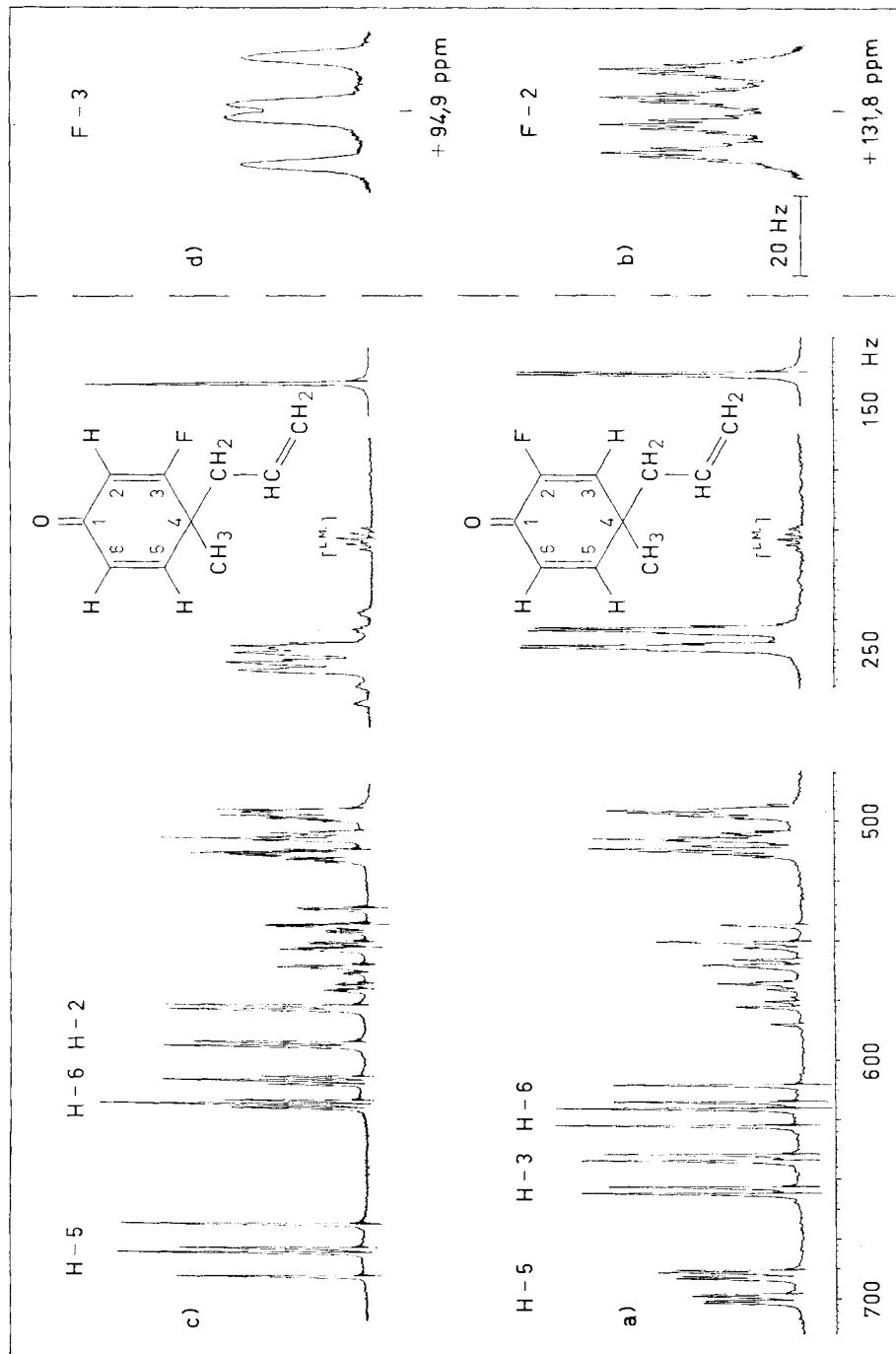


Fig. 6. ^1H -NMR-Spektren von **5** und **6** in CD_3COCD_3 (LM)
 a) ^1H -Spektrum von **5**, b) ^{19}F -Spektrum von **5**, c) ^1H -Spektrum von **6**, d) ^{19}F -Spektrum von **6**

Die Resonanzen der Protonen erscheinen in vollständig separierten Multipletten, und ihre Beschreibung kann auf Grund einer Analyse 1. Ordnung erfolgen. Das 8-Linien-Multiplett bei tiefstem Feld (6,96 ppm) ist durch eine grosse Kopplung von 10,2 Hz gekennzeichnet, die in dem doppelten Dublett bei höchstem Feld (6,20 ppm) wieder auftritt. Auf Grund der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstante muss das feldtiefste Multiplett dem Proton an C(5), das feldhöchste demjenigen an C(6) zugeordnet werden. Das Proton an C(3) (6,49 ppm) zeigt die zu erwartende 4J -Kopplung (2,7 Hz) mit H-C(5). Die Kopplung $J_{3,6}$ kann im Spektrum nicht aufgelöst werden; dennoch ist es möglich, sie nach Betrag und Vorzeichen zu bestimmen (vgl. 1.4.2.2). Die verbleibenden Aufspaltungen müssen durch Wechselwirkung mit dem Fluor-Kern bedingt sein, da keine so grossen Spin-Kopplungen der Ring-Protonen mit den Protonen der Seitenketten zu erwarten sind. In Analogie zu den Proton-Proton-Kopplungen wird die grösste H,F-Kopplung für H-C(3) ($J_{3,F} = 13,8$ Hz), die zweitgrösste für H-C(6) ($J_{6,F} = 7,2_5$ Hz) und die kleinste für H-C(5) ($J_{5,F} = 0,9_5$ Hz) gefunden. In gleicher Weise kann die Zuordnung der Protonensignale im Dienonteil des Spektrums von **6** getroffen werden (Fig. 6c).

Die ^{19}F -Spektren von **5** und **6**, aufgenommen bei 84,66 MHz, finden sich in Fig. 5b und 5d. Man beobachtet in beiden Fällen eine Quadruplett-Struktur, die durch die zwei grossen Kopplungen $^3J_{\text{H},\text{F}}$ und $^4J_{\text{H},\text{F}}$ entsteht. Die zusätzliche Feinstruktur im ^{19}F -Spektrum von **5** hat ihre Ursache in Kopplungen des Fluor-Kerns mit H-C(5) sowie den Protonen der Methyl- und der aliphatischen Methylengruppe. Entsprechende Aufspaltungen der Seitenkettenprotonen werden später diskutiert (vgl. 1.5). Da alle diese weitreichenden Kopplungen ungefähr gleich gross sind (ca. 1 Hz), muss eine Aufspaltung jedes Quadruplett-Astes in 7 Linien erwartet werden, von denen 5 gut zu erkennen sind.

Im Falle von **6** sind die beiden grössten weitreichenden Kopplungen diejenigen mit H-C(6) (1,5 Hz) und mit dem einzelnen Vinyl-Proton der Allylseitenkette (0,7₅ Hz). Im Protonenresonanzspektrum der Seitenketten wird ausserdem die Kopplung des Fluors mit den beiden olefinischen Methylenprotonen aufgelöst, während sich Kopplungen des Fluors mit den Protonen der Methyl- und der aliphatischen Methylengruppe auch im Protonenresonanzspektrum nur durch eine Linienvbreiterung zu erkennen geben. Alle diese erwähnten Kopplungen verursachen die grosse Breite der einzelnen Linien des ^{19}F -Spektrums.

1.4.2. Bestimmung der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten. – **1.4.2.1. Vorzeichen der H,F-Kopplungen.** Die Bestimmung der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten erfolgte durch homo- und heteronukleare Doppelresonanz-Experimente und wird anhand von **5** erläutert. Alle an **5** zu diesem Zweck ausgeführten Experimente sind aus Fig. 7 ersichtlich. Selektive Bestrahlung der bei höchstem Feld liegenden Linie von H-C(6) bewirkt eine Aufspaltung aller derjenigen Übergänge des Protons an C(5), die durch Kopplung mit dem Fluor-Kern wie die bestrahlte Linie nach höherem Feld verschoben sind. Demnach haben $J_{6,F}$ und $J_{5,F}$ das gleiche Vorzeichen. In derselben Weise liefert die selektive Bestrahlung der bei höchstem Feld liegenden Linie von H-C(3) gleiches Vorzeichen für $J_{3,F}$ und $J_{5,F}$. Diese beiden Experimente enthalten keinen Beweis für eine endliche Kopplung $J_{3,6}$. Auch bei Abwesenheit einer solchen Kopplung repräsentieren die bestrahlten Linien je zwei

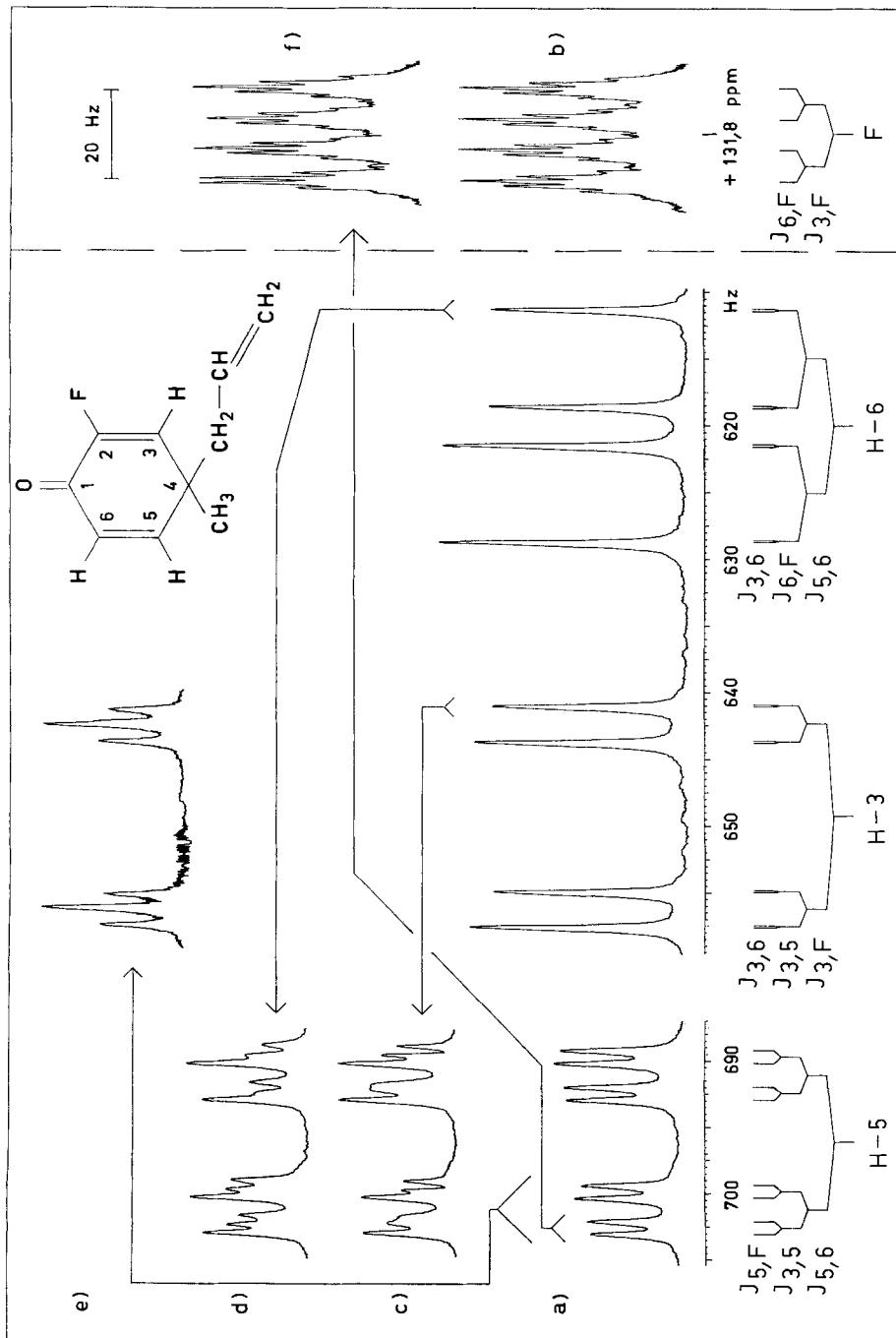


Fig. 7. NMR-Spektren der Dienion-Region von 5 in CD_3COCD_3
 a) 1H -Spektrum, b) ^{19}F -Spektrum, c)-e) homonukleare Doppleresonanzspektren, f) heteronukleares Doppleresonanzspektrum (der Einstrahlungsort ist durch λ gekennzeichnet)

Übergänge. Bei diesen Experimenten werden demnach 4 Energieniveaux gestört, und es spalten somit vier Übergänge des Protons an C(5) auf.

1.4.2.2. *Vorzeichen der H,H-Kopplungen.* Die Vorzeichen der beiden Kopplungskonstanten $J_{5,6}$ und $J_{3,5}$ relativ zu den H,F-Kopplungen konnten durch ein heteronukleares selektives Entkopplungsexperiment bestimmt werden. Hierbei wurden die beiden bei tiefstem Feld liegenden Linien von H-C(5) bestrahlt und gleichzeitig das ^{19}F -Spektrum beobachtet. Die Kopplung $J_{5,\text{F}}$ wird aus dem feldtiefsten Ast des Quadrupletts eliminiert, der sich zu 6 Linien vereinfacht (Fig. 7f). Daraus folgt gleiches Vorzeichen für $J_{5,6}$, $J_{3,5}$, $J_{6,\text{F}}$ und $J_{3,\text{F}}$.

Die bisher durchgeföhrten Experimente erbrachten gleiches Vorzeichen für alle aufgelösten H,H- und H,F-Kopplungen im Dienon-Teil. Zu bestimmen bleiben Vorzeichen und Betrag der Kopplungskonstanten $J_{3,6}$, die im Spektrum nicht aufgelöst werden kann.

Das benützte Verfahren wird zunächst anhand von Fig. 8 erläutert. Eliminiert man in einem AMX-System durch Bestrahlung geeigneter A-Übergänge selektiv die Kopplung J_{AX} , indem man den M-Kern als Referenzkern benützt, so kollabieren je nach Einstrahlungsort und Vorzeichenrelation die Übergänge X_1 und X_3 (Fig. 8b) oder die Übergänge X_2 und X_4 (Fig. 8c). Als experimentelles Resultat ist ein unsymmetrisches Triplet zu erwarten, bei dem die Differenz $|\Delta_1 - \Delta_2|$ in einem Spektrum erster Ordnung gerade $2 \cdot |J_{MX}|$ beträgt. Im Grenzfall $J_{MX} = 0$ erhält man ein symmetrisches Triplet. Es ist also solange möglich, eine Aussage über J_{MX} zu machen, wie die Differenz $(\Delta_1 - \Delta_2)$ signifikant ist. Diese prinzipielle Möglichkeit, unaufgelöste

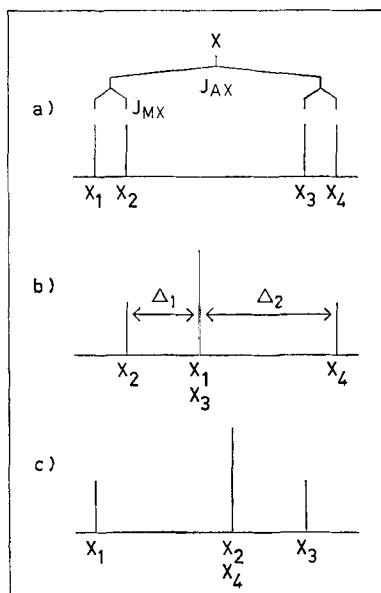


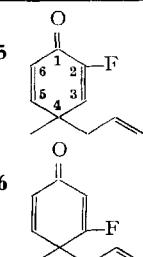
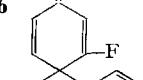
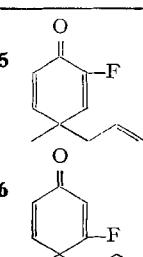
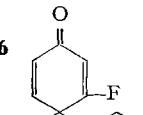
Fig. 8. Schematische Darstellung des X-Teils eines AMX-Spektrums

- a) normales Spektrum, b) und c) Doppelresonanzspektren unter selektiver Bestrahlung des A-Teils und Eliminierung von J_{AX}

Kopplungen nach Betrag und Vorzeichen zu bestimmen, wurde bereits von FORSÉN & HOFFMAN erkannt [18]. Die experimentelle Verwirklichung gelingt bei **5** und **6**.

Bestrahlst man im Fall der Verb. **5** die vier feldtiefsten Linien des Protons H-C(5), so trifft man eine Unterscheidung hinsichtlich der Spinorientierung des Protons H-C(6). H-C(3) zeigt die erwartete Triplettsstruktur (Fig. 7e). Da die beiden entstandenen Singulette vom Zentrum der verbliebenen Dublette nach höherem Feld verschoben sind, ist *ungleiches* Vorzeichen für die beiden Kopplungskonstanten $J_{3,6}$ und $J_{5,6}$ bewiesen. Der Betrag der Kopplungskonstanten $J_{3,6}$ wird zu 0,1₅ Hz abgeschätzt. Dieses Ergebnis wurde durch ein Gegenexperiment abgesichert, bei dem die vier feldhöchsten Übergänge des Protons H-C(5) bestraht wurden. Bei beiden Experimenten beobachtet man, dass der Abstand der beiden verbliebenen Übergänge kleiner ist als im ursprünglichen Spektrum. Dieser Abstand nähert sich mit abnehmender Amplitude des Zusatzfeldes H_2 dem ursprünglichen Wert. Diese als Folge des BLOCH-SIEGERT-Effekts zu beobachtende Verschiebung der Linien im Doppelresonanzspektrum vermag jedoch nicht das Ergebnis in Frage zu stellen. Ein Experiment, bei dem die Amplitude des Zusatzfeldes schliesslich so niedrig gewählt wird, dass noch keine vollständige Entkopplung eintritt (discriminatory decoupling) und dessen Ziel es ebenfalls

Tabelle 5. *Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Dienone **5** und **6***
(ca. 2 M in CD_3COCD_3)

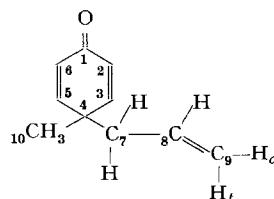
Verbindung	Chemische Verschiebung [ppm]					F-C(2) bzw. F-C(3)				
	H-C(2)	H-C(3)	H-C(5)	H-C(6)						
	–	6,492	6,961	6,201	+ 131,8*)					
	5,862	–	6,801	6,134	+ 94,9*)					
Kopplungskonstanten [Hz]										
	$J_{2,5}$	$J_{2,6}$	$J_{3,5}$	$J_{3,6}$	$J_{5,6}$	$J_{F,2}$	$J_{F,3}$	$J_{F,5}$	$J_{F,6}$	
	–	–	+ 2,7	- 0,1 ₅	+ 10,2	–	+ 13,8	+ 0,9 ₅	+ 7,2 ₅	
	ca.	– 0,2	+ 1,6	–	–	+ 9,8	+ 15,3	–	+ 12,0	+ 1,5

*) Bezogen auf $CFCl_3$ als internem Standard, positive Werte bedeuten hier Verschiebung nach höherem Feld.

ist, unaufgelöste Kopplungen nach Betrag und Vorzeichen zu bestimmen, beschreiben FREEMAN & GESTBLOM [19].

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sowie deren relative Vorzeichen wurden bei **6** in gleicher Weise bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

1.5. Protonenresonanzspektren der Seitenketten der Dienone **3, **5** und **6**.** Bei der Analyse der Protonen- und Fluorspektren des Dienon-Systems wurden stets mehr oder weniger grosse Spin-Spin-Wechselwirkungen mit den Protonen der Substituenten an C(4) beobachtet. Diese Kopplungen lassen sich gut erkennen, wenn man das Spektrum von **3** mit den Spektren der Fluor-substituierten Derivate **5** und **6** vergleicht. Die Daten der Seitenkettenprotonen von **3**, **5** und **6** sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Bezifferung der C-Atome ergibt sich aus dem Formelbild.



Spin-Kopplungen der Dienon-Protonen mit denjenigen der Seitenketten können in dem Spektrum von **3** nicht aufgelöst werden, lassen sich jedoch durch Mehrfachresonanz-Experimente nachweisen (vgl. Fig. 3). Substitution des Dienon-Ringes durch Fluor lässt diese Wechselwirkung deutlicher in Erscheinung treten.

Tabelle 6. *Protonenresonanz-Parameter*) der Seitenketten von **3**, **5** und **6***
(ca. 2 M in CD_3COCD_3)

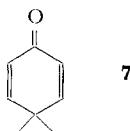
Verbindung	$-\text{CH}_3$	$-\overset{\parallel}{\text{C}}(7)\text{H}_2$	$-\overset{\parallel}{\text{C}}(8)\text{H}$	$=\text{C}(9)\begin{cases} \text{H}_c \\ \text{H}_t \end{cases}$
	$\delta = 1,26$	$\delta = 2,40$ $J_{7,8} = +7,4$ $J_{7,9c} = -1,0$ $J_{7,9t} = -1,3$	$\delta = 5,62$ $J_{8,9c} = +10,1$ $J_{8,9t} = +16,9$	$\delta_c = 5,00$ $\delta_t = 5,04$ $J_{9c,9t} = +2,1$
	$\delta = 1,35$ $J_{F,\text{CH}_3} = 1,1$	$\delta = 2,46$ $J_{7,8} = +7,3$ $J_{7,9c} = -1,1$ $J_{7,9t} = -1,4$ $J_{F,7} = 1,1$	$\delta = 5,63$ $J_{8,9c} = +10,1$ $J_{8,9t} = +16,2$ $J_{F,8} < 0,2$	$\delta_c = 5,03$ $\delta_t = 5,07$ $J_{F,9c} < 0,2$ $J_{F,9t} < 0,2$ $J_{9c,9t} = +2,1$
	$\delta = 1,41$ $J_{F,\text{CH}_3} < 0,2$	$\delta = 2,50; 2,59$ $J_{7,7} = 13,8$ $J_{7,8} = +7,4$ $J_{7,9c} = -1,1$ $J_{7,9t} = -1,3$ $J_{F,7} < 0,2$	$\delta = 5,56$ $J_{8,9c} = +9,8$ $J_{8,9t} = +17,0$ $J_{F,8} = 0,7_5$	$\delta_c = 5,03$ $\delta_t = 5,08$ $J_{F,9c} = 0,2_5$ $J_{F,9t} = 0,5$ $J_{9c,9t} = +2,0$

*) Chemische Verschiebungen (δ) in ppm, Kopplungskonstanten (J) in Hz.

Die Spin-Kopplung mit dem Fluor-Kern äussert sich in einer Dublett-Aufspaltung der Methylresonanz sowie in der Feinstruktur des Doublets der aliphatischen Methylengruppe von **5**. Da die weitreichende H,F-Kopplung von gleicher Größenordnung wie die allylische H,H-Kopplung mit den Protonen an C(9) ist, weist das Doublet der aliphatischen Methylengruppe eine zusätzliche Quadruplett-Struktur auf. Diese Interpretation wird durch das ^{19}F -Spektrum bestätigt (vgl. Kap. 1.4.1). Die Fluor-Substitution des Dienon-Ringes führt zu Diastereotropie dieser Methylenprotonen, welche sich in einer Nichtäquivalenz ihrer chemischen Verschiebungen äussern sollte. Dies kann in **6** experimentell nachgewiesen werden. Fluor-Proton-Kopplungen mit den Vinyl-Protonen der Seitenkette werden in **5** nicht aufgelöst. Hingegen lassen sich in der Verbindung **6** Kopplungen des Fluor-Kerns mit allen drei Vinyl-Protonen nachweisen (vgl. Tab. 6). Diese kleinen Kopplungen bedingen die grosse Linienbreite der Fluorresonanz von **6** (vgl. 1.4.1). Auffälligerweise kann jedoch keine Kopplung des Fluors in **6** mit den Protonen der Methyl- und der aliphatischen Methylengruppe aufgelöst werden. Diese Signale weisen lediglich eine etwas vergrösserte Linienbreite auf. Die weitreichenden H,F-Kopplungen sind somit dadurch charakterisiert, dass $|^5J_{\text{H},\text{F}}| > |^4J_{\text{H},\text{F}}|$. Dies wurde auch für entsprechende H,H-Kopplungen in *ortho*-Dienonen beobachtet [12]. Eine analoge $^5J_{\text{H},\text{H}}$ -Kopplung liess sich in dem Spektrum des Spirocyclohexadienons Futoenon nachweisen [20].

2. Diskussion der Ergebnisse. – 2.1. *Chemische Verschiebungen.* – 2.1.1. *Protonen am Dienon-System.* Der beobachtete Unterschied in den chemischen Verschiebungen der Protonen in α - und β -Stellung zur Carbonylgruppe ist typisch für α,β - ($\Delta\delta = 0,8\text{--}1,0 \text{ ppm}$) und $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Ketone ($\Delta\delta = 0,9\text{--}1,1 \text{ ppm}$) [12]. Bei den vorliegenden kreuzkonjugierten Dienonen werden je nach dem Lösungsmittel $\Delta\delta$ -Werte zwischen 0,6 und 1,0 ppm gefunden. Das spiro-bis-Dienon **4** bildet insofern eine Ausnahme, als die β -Protonen durch die Anisotropie des rechtwinklig angeordneten zweiten Dienon-Systems nach höherem Feld verschoben werden. In diesem Fall ist die relative chemische Verschiebung der beiden Protonensorten besonders lösungsmittelabhängig [2]. In CCl_4 und CDCl_3 beobachtet man ein Singulett bei 6,42 bzw. 6,48 ppm für die acht Dienon-Protonen. In Aceton und Benzol dagegen erhält man das erwartete $AA'BB'$ -Spektrum. Bemerkenswerterweise wird beim Übergang von CDCl_3 zu CD_3COCD_3 nur eine Verschiebung der zur Carbonylgruppe β -ständigen Protonen nach höherem Feld beobachtet, während die chemische Verschiebung der α -ständigen Protonen im wesentlichen unverändert bleibt.

Der Lösungsmittelleffekt des polaren CD_3COCD_3 hebt somit den Einfluss der anisotropen zweiten Molekelhälfte zum Teil wieder auf. Ein solcher Anisotropieeffekt wird auch in dem Spektrum von Spiro[2,5]octa-4,7-dien-6-on (**7**) beobachtet, welches



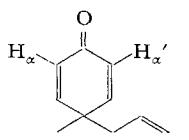
in CDCl_3 nur ein Singulett für die Dienon-Protonen bei 6,44 ppm zeigt [21] (vgl. **4**: 6,48 ppm). In diesem Fall wird die Verschiebung der β -Protonen durch die Anisotropie des Cyclopropanrings verursacht [22].

2.1.2. Chemische Verschiebung des Fluors. In weit stärkerem Ausmass als die Dienon-Protonen sind die Fluor-Kerne durch den Unterschied ihrer chemischen Verschiebungen gekennzeichnet ($\Delta\delta = 36,9$ ppm). Die Resonanz für das α -ständige Fluor in **5** (+131,8 ppm) liegt im Bereich der Absorption von Fluoralkenen [23]. Das β -ständige Fluor in **6** ist relativ schwach abgeschirmt (+94,9 ppm), was sich durch seine Beteiligung an der Mesomerie des Dienon-Chromophors erklären lässt (vgl. hierzu auch Tab. 8). Entsprechende Vergleichsdaten von einfachen β -Fluor- α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen sind uns aus der Literatur nicht bekannt.

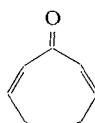
2.2. Kopplungskonstanten. – 2.2.1. Kopplungen der Dienon-Protonen. Die Kopplungskonstanten 3J , 4J und 5J liegen jeweils in einem engen Bereich und sind für das Cyclohexadienon-System charakteristisch. Die vicinale 3J -Kopplung (9,8–10,2 Hz) ist typisch für α , β -ungesättigte Sechsring-Ketone, sofern sie keine cyclische Elektronendelokalisation aufweisen. Die beiden 4J -Kopplungen $J_{\alpha\alpha'}$ und $J_{\beta\beta'}$ sind deutlich verschieden ($J_{\alpha\alpha'} = 1,6$ –2,0 Hz; $J_{\beta\beta'} = 2,7$ –3,0 Hz). Die 5J -Kopplung ist stets sehr klein ($^5J_{\alpha\beta'} = 0,0$ –0,1 Hz). Mit Ausnahme von $^5J_{H,H}$ in **5** und **6** sind alle Kopplungen von gleichem (positivem) Vorzeichen.

Größenordnungen und Vorzeichen der beiden Kopplungen über vier Bindungen sind charakteristisch für Protonen, welche in einer ebenen Zickzack-Anordnung (W-Konformation) vorliegen. Nach BARFIELD & GRANT hat man für 4J -Kopplungen in einem solchen System einen starken positiven Beitrag der σ -Elektronen zu erwarten [24], und der Anteil einer σ , π -Wechselwirkung sollte unter diesen Umständen minimal sein [25]. Proton-Proton-Kopplungen, welche auf einer σ , π -Wechselwirkung beruhen, geben sich dadurch zu erkennen, dass bei Ersatz eines Vinylprotons durch eine Methylgruppe die Größenordnung der Spin-Kopplung erhalten bleibt, während sich ihr Vorzeichen umkehrt [26]. Es lässt sich aber experimentell zeigen, dass die Kopplung beim Übergang von $\text{H}-\underset{\parallel}{\text{C}}-\underset{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}$ zu $\text{CH}_3-\underset{\parallel}{\text{C}}-\underset{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}$ in Dienonen zusammenbricht [4].

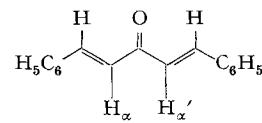
Durch Vergleich der betreffenden Kopplungskonstanten konnte bei einer Reihe von Verbindungen gezeigt werden, dass die Grösse dieser 4J -Kopplung unabhängig von der Hybridisierung der Kohlenstoffatome ist, dagegen wesentlich von der Geometrie des Systems bestimmt wird [27]. Dies soll anhand der $^4J_{\alpha\alpha'}$ -Kopplung diskutiert werden. Während die Cyclohexadienone wenigstens statistisch als eben betrachtet werden können, ist eine planare W-Anordnung der zur Carbonylgruppe α -ständigen Protonen in dem achtgliedrigen Dienon **8** nicht mehr gegeben, und ein starker Abfall der $^4J_{\alpha\alpha'}$ -Kopplung wird beobachtet.



$[{}^4J_{\alpha,\alpha'}: 1,9 \text{ Hz}]$



$0,5 \text{ Hz} [27]$



$0 \text{ Hz}]$

Da die Ausbildung einer ebenen W-Anordnung des Systems $\text{H}-\underset{\parallel}{\text{C}}-\underset{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}$ nur in einem cyclischen Dienon möglich sein sollte, haben wir das Protonenresonanz-

spektrum von Dibenzalacetone (**9**) analysiert. Die vier Dienon-Protonen absorbieren als *A B*-System doppelter Intensität mit $J_{AB} = 16,2$ Hz. Aus den ^{13}C -Satelliten dieses Spektrums folgt, dass keine weiteren auflösbarer Kopplungen der Dienon-Protonen existieren. Die Grösse der vicinalen Kopplung beweist die *trans*-Konfiguration der beiden Doppelbindungen. Aus Modellbetrachtungen ergibt sich dann, dass eine planare Anordnung mit der geringsten sterischen Wechselwirkung der angegebenen Struktur **9** entspricht. Da keine Spin-Kopplung der beiden α -Protonen beobachtet wird, kann geschlossen werden, dass die Voraussetzung für eine messbare $^4J_{\alpha\alpha'}$ -

Kopplung in kreuzkonjugierten Dienonen die ebene W-Anordnung des $\text{H}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}$ -Systems ist. Das Fehlen einer $^6J_{\beta\beta'}$ -Kopplung in dem offenkettigen Dienon **9** zeigt ferner, dass eine Wechselwirkung dieser Protonen entlang des π -Elektronensystems nicht von Bedeutung ist. Die $^4J_{\beta\beta'}$ -Kopplung in dem cyclischen Dienon **3** muss somit ebenfalls auf dem ebenen W-Weg über das sp^3 -Kohlenstoffatom (C(4)) erfolgen und durch die σ -Elektronen bedingt sein. Ein etwaiger Beitrag der π -Elektronen müsste klein und von umgekehrten Vorzeichen sein. Der kleine Wert für die 5J -Kopplung in den Cyclohexadienonen steht in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Daten in *p*-Benzochinonen [28]. Im Fall der Dienone lässt sich das positive Vorzeichen der 5J -Kopplung eindeutig festlegen. Substitution des Dienon- bzw. Chinon-Ringes durch Halogen (F bzw. Cl) führt zu einer Umkehr des Vorzeichens von 5J . Die Verkleinerung bzw. die Umkehr des Vorzeichens der Spin-Spin-Kopplung unter dem Einfluss elektronegativer Substituenten in ungesättigten Systemen ist bekannt [29].

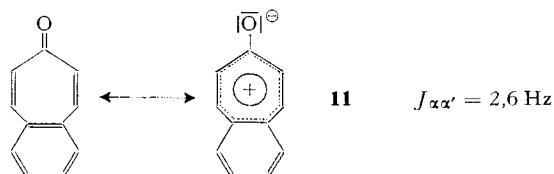
Es ist interessant, die an Cyclohexadienonen erhaltenen Kopplungsparameter mit denen von strukturell verwandten Sechsringketonen zu vergleichen, welche eine cyclische π -Elektronendelokalisation aufweisen. Das Spektrum von γ -Pyron ist vollständig analysiert worden, ebenso wie die Spektren seiner einfach und zweifach durch Schwefel substituierten Analoga [30] [31] [32]. In unserem Zusammenhang sind besonders die Kopplungskonstanten und ihre relativen Vorzeichen in γ -Pyron (**10**) von Interesse. Sie sind in Tabelle 7 denen von **3** gegenübergestellt.

Tabelle 7. Kopplungskonstanten [Hz] von **3** und **10** [30]

Verbindung	$J_{\alpha\alpha'}$	$J_{\beta\beta'}$	$J_{\alpha\beta'}$
 10	+ 2,7 ₆	+ 1,1 ₆	+ 0,4 ₁
 3	+ 1,9	+ 3,0	+ 0,0 ₉

Während die Vorzeichenrelationen die gleichen bleiben, ändern sich beim Übergang von **3** nach **10** die Beträge der Kopplungskonstanten stark und in unübersichtlicher Weise. Die 4J -Kopplungen von **3** können daher nicht für eine Zuordnung der

entsprechenden Kopplungen in den heterocyclischen Verbindungen herangezogen werden. Ein weiteres Beispiel für ein cyclisch delokalisiertes Dienon liegt in 4,5-Benzotropen (**11**) vor. Das *AA'BB'*-Spektrum der Dienon-Protonen dieser Verbindung



lässt sich mit der Annahme $K = M = 2,6$ Hz analysieren. Auch aus der Analyse des 2-Methyl-4,5-Benzotropens folgt, dass $^5J_{\beta\beta'}$ sehr klein sein muss. Hieraus kann geschlossen werden, dass ebenso wie bei γ -Pyron (**10**) eine cyclische π -Elektronendelokalisation zu einer Vergrösserung der $^4J_{\alpha\alpha'}$ -Kopplung führt.

Die $^5J_{\alpha\beta'}$ -Kopplung ist in Cyclohexadienonen und Benzochinonen stets sehr klein, während sie in γ -Pyron und den korrespondierenden Schwefelerivaten mit zunehmender π -Elektronendelokalisation ansteigt [32]. In diesem Zusammenhang ist es besonders bemerkenswert, dass auch in dem spiro-bis-Dienon **4** im Vergleich zu **3** die $^5J_{\alpha\beta'}$ -Kopplung deutlich zunimmt. Für Verbindungen dieses Typs ist eine Konjugation der beiden rechtwinklig angeordneten π -Elektronensysteme postuliert worden (Spiro-Konjugation) [33], welche für den Anstieg von $^5J_{\alpha\beta'}$ verantwortlich sein könnte. Die anderen Kopplungsparameter von **4** lassen keine signifikante Beeinflussung erkennen.

2.2.2. Kopplungen der Dienon-Protonen mit Fluor. Auch für die Proton-Fluor-Kopplungskonstanten am Dienon-System gilt die Reihenfolge $^3J_{H,F} > ^4J_{H,F} > ^5J_{H,F}$, und sie weisen gleiches (positives) Vorzeichen auf wie $^3J_{H,H}$. Diese Kopplungen sind stets grösser als die korrespondierenden H,H-Kopplungen, wie an olefinischen Systemen zu erwarten ist. Der Anstieg macht sich besonders bei den $^4J_{H,F}$ (7,2₅ Hz (**5**); 12,0 Hz (**6**)) und $^5J_{H,F}$ -Kopplungen (0,9₅ Hz (**5**); 1,5 Hz (**6**)) bemerkbar. Wie bei den H,H-Kopplungen wird gefunden, dass $^4J_{H,F}$ dann grösser ist, wenn der Fluor-Kern in β -Stellung zur Carbonylgruppe steht. Das Verhältnis $J_{3,5}/J_{2,6}$ in **3** ist nahezu gleich $J_{F,5}/J_{F,6}$ in den beiden Fluor-Derivaten. Da ferner diese H,H- und H,F-Kopplungen gleiches Vorzeichen aufweisen, ist anzunehmen, dass sie auch dem gleichen (σ)-Mechanismus unterliegen.

Wir danken Frl. Dr. D. MEUCHE und den Herren Prof. Dr. A. S. DREIDING und Dr. H.-J. HÄNSEN für die Überlassung von Substanzen. Dem Institut für Operations Research und elektronische Datenverarbeitung der Universität Zürich verdanken wir Gewährung von Rechenzeit. Die Ausführung der Arbeit wurde unterstützt durch ein Stipendium der Firma VARIAN AG an die Universität Zürich und durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG. Herrn T. KELLER, SPECTROSPIN AG, Zürich, verdanken wir die Ausführung mehrerer heteronuklearer Doppelresonanz-Experimente.

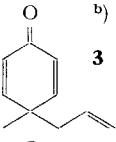
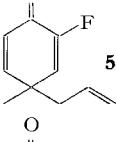
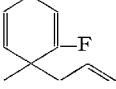
3. Experimentelles. – 3.1. *Darstellung der Substanzen.* Die Darstellung des Dienons **3** ist in [4], diejenige von **4** in [2] beschrieben.

3.1.1. *4-Allyl-2-fluor-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (5).* Die Herstellung erfolgte ausgehend von 4-Amino-3-fluor-toluol durch Diazotierung und Verkochen nach [34] zu dem korrespondierenden Phenol und anschliessende C-Allylierung [5]. Für die letzte Stufe wurden 4 g (0,03 Mol) des Phenols zusammen mit 16 g Sorbit in 32 ml 1 N KOH gelöst. Zu dieser Lösung gab man unter guter

Vibromischung bei Zimmertemperatur im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Std. 4 g (0,03 Mol) frisch destilliertes Allylbromid und liess die Mischung 15 Std. reagieren. Das Gemisch wurde mehrmals mit Pentan extrahiert und die Pentanlösung durch Ausschütteln mit 10-proz. NaOH von phenolischen Anteilen befreit. Nach dem Neutralwaschen und Trocknen über Na_2SO_4 zeigten sich im Dünnenschichtchromatogramm (Kieselgel HF₂₅₄, Pentan/Äther = 9/1) mehrere Flecke. Das Dienon trat unter UV.-Licht als kräftiger dunkler Fleck in Erscheinung ($R_f = 0,1$). Der als Hauptprodukt dieser Reaktion entstandene Allyläther sowie weitere Nebenprodukte konnten durch zweimaliges Chromatographieren an Kieselgel (20 g, Laufmittel Pentan/Äther = 9/1) abgetrennt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation bei ca. $40^\circ/0,01$ Torr erhielt man 0,9 g reines Dienon **5** als schwach gelb gefärbtes Öl. Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse, IR-, UV.- (vgl. Tab. 8) und NMR.-Spektren charakterisiert.

3.1.2. 4-Allyl-3-fluor-4-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (6). Die Darstellung des Dienons **6** erfolgte wie unter 3.1.1. beschrieben. Ausgehend von 16 g Phenol erhielt man 1,4 g Dienon **6**, welches wie **5** charakterisiert wurde (vgl. Tab. 8).

Tabelle 8. UV.- und IR.-Daten der Dienone **3**, **5** und **6**^{a)}

Verbindung	UV. λ_{max} [nm]	ϵ	IR. [cm^{-1}] $\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\delta_{\text{H}-\text{C}}$ (Vinyl)	$\nu_{\text{C}-\text{F}}$
	239	13840	1673 1637	1610	989 921	–
	239	13450	1680 1658	1612	989 922	1174 1101
	230	14560	1672	1615	989 922	1153 1124

^{a)} Die UV.-Spektren wurden in 96-proz. Äthanol, die IR.-Spektren in CCl_4 aufgenommen.

^{b)} Diese Werte entstammen der Arbeit [4].

3.2. Apparatives. Die Aufnahme der NMR.-Spektren erfolgte mit einem VARIAN-HA-100-(MHz)-Gerät (Protonen) und einem SPECTROSPIN-HF-X-10-Gerät (Fluor) unter frequency-sweep-Bedingungen. Für die homonuklearen Mehrfachresonanz-Experimente dienten Audiooszillatoren der Firma HEWLETT-PACKARD vom Typ 200 AB und 200 CD. Die Linienpositionen konnten besser als $\pm 0,1$ Hz genau bestimmt werden, indem das Papier in geringem Abstand vom Signal mit einem Frequenzzähler kalibriert wurde. Für die Protonenresonanzspektren wurde Tetramethylsilan, für die Fluoresonanzspektren CFCl_3 als interner Standard verwendet.

Der Berechnung der Spektren lag ein Programm vom Typ LAOCOON zugrunde [35]. Ausgehend von einem Listing, das wir Herrn Dr. D. WENDISCH, BAYERWERK LEVERKUSEN, verdanken, wurde dieses Programm für die hiesige IBM 360/40 umgeschrieben (W.R.). In der vorliegenden Version können NMR.-Spektren bis einschliesslich 7 Spins ($I = \frac{1}{2}$) berechnet und 28 Parameter durch Vergleich mit maximal 300 experimentellen Übergängen iteriert werden. Das Programm druckt bis zu 2000 Übergänge zusammen mit den Intensitäten in geordneter Reihenfolge aus. Zusätzlich erhält man die Energieniveaux $E(X), E(Y) \dots$ sowie die Herkunft der Übergangsfrequenzen in der Form $X-Y$.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. BERNAUER & W. HOFHEINZ in L. ZECHMEISTER «Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe», Band 26, S. 245, Springer Verlag, Berlin 1968; K. L. STUART & M. P. CAVA, *Chem. Rev.* 68, 321 (1968).
- [2] G. FARGES & A. S. DREIDING, *Helv.* 49, 552 (1966).
- [3] A. J. WARING in «Advances in Alicyclic Chemistry», Vol. 1, S. 129, Academic Press, New York, London 1966; *Österr. Chem. Ztg.* 68, 232 (1967).
- [4] R. BARNER, A. BOLLER, J. BORGULYA, E. G. HERZOG, W. v. PHILIPSBORN, C. v. PLANTA, A. FÜRST & H. SCHMID, *Helv.* 48, 94 (1965).
- [5] H.-J. HANSEN, B. SUTTER & H. SCHMID, *Helv.* 51, 828 (1968).
- [6] W. v. PHILIPSBORN, Habilitationsschrift, Universität Zürich 1962.
- [7] M. DVOLAITZKY & A. S. DREIDING, *Helv.* 48, 1988 (1965).
- [8] K. BERNAUER, *Helv.* 46, 1783 (1963).
- [9] L. J. HAYNES, K. L. STUART, D. H. R. BARTON & G. W. KIRBY, *Proceedings chem. Soc.* 1963, 280.
- [10] L. J. HAYNES, K. L. STUART, D. H. R. BARTON & G. W. KIRBY, *J. chem. Soc. [C]* 1966, 1676.
- [11] K. BERNAUER, *Experientia* 20, 380 (1964).
- [12] W. REGEL & W. v. PHILIPSBORN, *Helv.* 51, 867 (1968).
- [13] R. FREEMAN & D. H. WHIFFEN, *J. mol. Physics* 4, 321 (1961).
- [14] R. FREEMAN & W. A. ANDERSON, *J. chem. Physics* 37, 2053 (1962).
- [15] H. M. McCONNELL, A. D. MCLEAN & C. A. REILLY, *J. chem. Physics* 23, 1152 (1955); B. DISCHLER & W. MAIER, *Z. Naturforschung* 16a, 318 (1961); B. DISCHLER & G. ENGLERT, *ibid.* 16a, 1180 (1961).
- [16] D. M. GRANT, R. C. HIRST & H. S. GUTOWSKY, *J. chem. Physics* 38, 470 (1963); R. E. RICHARDS & T. P. SCHAEFER, *Transact. Faraday Soc.* 54, 1280 (1958).
- [17] J. W. EMSLEY, J. FEENKEY & L. H. SUTCLIFFE «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy» Vol. 1, S. 396, Pergamon Press 1965.
- [18] S. FORSÉN & R. A. HOFFMAN, *J. mol. Spectroscopy* 20, 168 (1966).
- [19] R. FREEMAN & B. GESTBLOM, *J. chem. Physics* 47, 2744 (1967).
- [20] M. C. WOODS, I. MIURA, A. OGISO, M. KURABAYASHI & M. MISHIMA, *Tetrahedron Letters* 1968, 2003; 1968, 2009.
- [21] R. BAIRD & S. WINSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 567 (1963).
- [22] S. FORSÉN & T. NORIN, *Tetrahedron Letters* 1964, 2845; K. TORI & K. KITAHONOKI, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 386 (1965).
- [23] In [17] zitiertes Werk, Vol. 2, S. 907.
- [24] M. BARFIELD, *J. chem. Physics* 41, 3825 (1964); M. BARFIELD & D. M. GRANT in «Advances in Magnetic Resonance» Vol. 1, S. 191, Academic Press, New York, London 1965; M. BARFIELD, *J. chem. Physics* 48, 4458, 4462 (1968).
- [25] M. KARPLUS, *J. chem. Physics* 33, 1842 (1960); H. M. McCONNELL, *ibid.* 30, 126 (1959).
- [26] R. A. HOFFMAN, *Arkiv för Kemi* 17, 1 (1961).
- [27] E. W. GARBISCH, JR., *Chemistry & Ind.* 1964, 1715.
- [28] G. GOVIL, *J. chem. Soc. [A]* 1967, 1416.
- [29] T. SCHAEFER, *Canad. J. Chemistry* 40, 1 (1962).
- [30] R. E. MAYO & J. H. GOLDSTEIN, *Spectrochimica Acta* 23A, 55 (1967).
- [31] C. T. MATHIS & J. H. GOLDSTEIN, *Spectrochimica Acta* 20, 871 (1964); N. M. D. BROWN & P. BLADON, *ibid.* 21, 1277 (1965).
- [32] J. JONÁŠ, W. DERBYSHIRE & H. S. GUTOWSKY, *J. physic. Chemistry* 69, 1 (1965).
- [33] H. E. SIMMONS & T. FUKUNAGA, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5208 (1967).
- [34] G. C. FINGER, M. J. GORTATOWSKI, R. H. SHILEY & R. H. WHITE, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 94 (1959).
- [35] S. CASTELLANO & A. A. BOTHNER-BY, *J. chem. Physics* 41, 3863 (1964).