

¹³C-NMR-SPEKTREN VON SPIRO[2.4]HEPTA-(1,4,6)-TRIENEN UND -(4,6)-DIENEN

HEINZ DÜRR,*† KARL-HEINZ ALBERT und MICHAEL KAUSCH‡

Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11, Germany

Abstract—The ¹³C NMR spectra of [1.2]-spiroes 2 and spiro[2.4]hepta-(4,6)-dienes 5 are described and the effects of substituents are discussed. A bonding model of the [1.2]-spiroes 2 is derived on the basis of C-H coupling constants and calculated charge densities. The ¹³C NMR shifts of 1-aryl-spiro[2.4]hepta-(4,6)-dienes 6 show a good correlation with the Hammett *op* constants of the substituents in *p*-position of the phenyl ring. Conclusions on spiroconjugation in [1.2]-spiroes 2 are drawn from comparing the ¹³C shifts of similar substituted [1.2]-spiroes and spiro[2.4]hepta-(4,6)-dienes. The spiroconjugation in [1.2]-, [2.2]- and [2.3]-spiroes 2, 3 and 4 is discussed comparing the calculated charge densities with the δ (¹³C) values, as well as the UV and p.e. spectra.

EINLEITUNG

Wenn zwei senkrecht aufeinander stehende π -Systeme über ein tetraedrisch konfiguriertes C-Atom miteinander verknüpft sind, können Überlappungen zwischen den zum Spiro-C-Atom α -ständigen π -Orbitalen auftreten. Diese Wechselwirkungen bezeichnet man als Spirokonjugation. Sie beeinflussen vor allem die "Frontier"-orbitale.

Nach den Ergebnissen einfacher Hückel-Rechnungen^{1,2} unterscheidet man vier Klassen von Spironen. Die Klasse 1 (als Grundkörper: das [1.1] - Spiren = Spiro[2.2]penta - (1,4) - dien (1)) umfasst alle Spirene mit einer ungeraden Anzahl von Doppelbindungen pro Ring. Diese Moleküle enthalten $4N$ π Elektronen. Infolge der Wechselwirkungen durch den Raum bleibt zwar ihr HOMO unbeeinflusst, aber ihr LUMO wird abgesenkt. Die Klasse 2 gilt für Spirene mit einer geraden Anzahl von Doppelbindungen in jedem Ring (z.B. das [2.2] - Spiren = Spiro[4.4]nona - (1,3,6,8) - tetraen (3). Diese Moleküle enthalten ebenfalls $4N$ π -Elektronen. Durch die Spiro wechselwirkung ist hier das HOMO angehoben, während das LUMO unbeeinflusst bleibt. In den Klassen 3 und 4 sind alle Systeme mit einer geraden und einer ungeraden Anzahl von Doppelbindungen je Ring, also $4N+2$ π -Elektronen zusammengefasst. Ist die Gesamtzahl der Doppelbindungen $4N+3$, so gehört das Spiren zur Klasse 3 (einfachstes Molekül: das [1.2] - Spiren = Spiro[2.4]hepta - (1,4,6) - trien (2). Hier wird nur das HOMO gesenkt. In der Klasse 4 (einfachstes Beispiel: das [2.3] - Spiren = Spiro[4.6]undeca - (1,3,6,8,10) - pentaen (4)) beträgt die Summe der Doppelbindungen $4N+1$. Bei diesen Spirenen wird nur das LUMO angehoben.

In den Spirenen 1-4 sollte die Gesamtbindungsenergie

infolge der Resonanzstabilisation zunehmen. Dies sollte sich in grösseren Delokalisierungsenergien bemerkbar machen. Die Spirene 2 und 4 wurden sogar als schwach aromatisch angesehen.¹

Die Änderungen der Energien der "Frontier"-orbitale sollten sich in entsprechenden UV-Shifts zeigen. So wurden für Spirene der Klassen 1 und 2 bathochrome Verschiebungen des längstwelligen Absorptionsmaximums postuliert.¹ In den UV-Spektren der Spirene der Klassen 3 und 4 sollten dagegen hypsochrome Shifts auftreten.

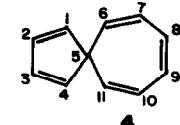
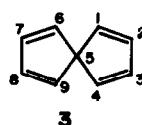
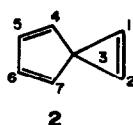
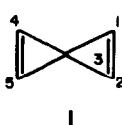
Eine weitere Folge der Spirokonjugation in 1 bis 4 sollten Ladungsverschiebungen sein, wodurch bei 2 der grössere Ring, bei 4 dagegen der kleinere Ring positiviert sein sollte.¹ Tajiri³ jedoch postulierte nach CNDO/2-Rechnungen eine umgekehrte Ladungsverteilung. Da die ¹³C-Verschiebungen oft weitgehend von der Ladungsdichte abhängig sind,⁴ sollte dieser Parameter als Kriterium für Ladungsänderungen herangezogen werden.

In der vorliegenden Arbeit soll daher der Vergleich der ¹³C - NMR - Spektren 1-4 mit denen der Spiro[2.4]hepta - (4,6) - diene 5a-d beschrieben werden. Anhand dieses Vergleiches sowie weiterer physikalischer Daten (UV-Shifts, PE-Spektren) und Molekülparameter (Hybridisierungsgrade, Bindungslängen, Ladungsdichte) sollen die Effekte der Spirokonjugation in 2 diskutiert werden.

ERGEBNISSE

Zuordnungen der Signale/Chemische Verschiebungen

Das unsubstituierte [1.2]-Spirene 2a ist bis jetzt noch unbekannt, deshalb wurden die δ (¹³C)-Werte für 2a aus



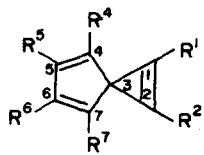
dem ¹³C-NMR-Spektrum von 2b angenähert. (Subtraktion des Äthylinkrements $\Delta\delta$ (C_2H_5) = 7.5 ppm).⁵ Die chemischen Verschiebungen des Cyclopentadienteils sollten unverändert bleiben.

Die Zuordnung der Cyclopentadiensignale von 2b (s. Abb. 1) erfolgte mit dem unentkoppelten Spektrum nach der "fingerprint"-Methode von Günther. Danach sollten

*NMR-Spektroskopische Studien, 11. Mitt.; 10. Mitt.: K.-H. Albert und H. Dürr, *Org. Magn. Res.* im Druck.

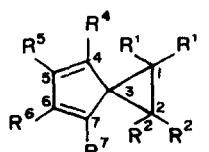
†Derzeitige Adresse: Institut für Organische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 42, D-8520 Erlangen, Germany.

‡Berechnet aus der Differenz der δ -Werte der sp^2 -C-Atome in Hexen-3 und Äthen.⁶



[1.2]-Spirene 2a-p

	R¹	R²	R⁴	R⁵	R⁶	R⁷
2a	H	H	H	H	H	H
b	^a CH ₂ ^b CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H	H
c	^a CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl
d	^a CO ₂ ^b CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Cl
e	^a CO ₂ ^b CH ₃	CO ₂ CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl
f	^a CH ₃	CH ₃	Ph	Ph	Ph	Ph
g	^a CH ₂ ^b CH ₃	CH ₂ CH ₃	Ph	Ph	Ph	Ph
h	^a CO ₂ ^b CH ₃	CO ₂ CH ₃	Ph	Ph	Ph	Ph
i	^a CH ₃	CH ₃	o-Phenylen	Ph	Ph	Ph
k	^a CH ₂ ^b CH ₃	CH ₂ CH ₃	o-Phenylen	Ph	Ph	Ph
l	^a CH ₃	CH ₃	o-Phenylen	o-Phenylen		
2m	^a CO ₂ ^b CH ₃	H	o-Phenylen	o-Phenylen		
n	^a CO ₂ ^b CH ₃	Ph	o-Phenylen	o-Phenylen		
o	^a CO ₂ ^b CH ₃	CO ₂ CH ₃	o-Phenylen	o-Phenylen		
p	Cyclooctenylen		o-Phenylen	Ph	Ph	



Spiro[2.4]hepta-(4.6)-diene 5a-e

	R¹	R^{1'}	R²	R^{2'}	R⁴	R⁵	R⁶	R⁷
5a	H	H	H	H	H	H	H	H
b	H	^a CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
c	H	^a CO ₂ ^b CH ₃	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl
d	H	^a CO ₂ ^b CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl
e	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H

sich im unentkoppelten Spektrum von Verbindungen mit einem symmetrischen HC^a-C^bH-C^aH-C^bH-Fragment die Signale von C- α und C- β deutlich unterscheiden. C- α (C-4/C-7) sollte danach zwei breite Multipletts ergeben, während C- β (C-5/C-6) in erster Näherung zu zwei schlanken Doublets führen sollte. Dies trifft für 2b ebenfalls zu (s. Abb 16).

In den Spektren der [1,2]-Spirene (s. Tabelle 1) 2a-o sind die Cyclopropen-C-Atome im allgemeinen stärker abgeschirmt als die Cyclopentadien-C-Atome. Die Signale der Cyclopentadien-C-Atome sind stärker aufgespalten als im Cyclopentadien.[†] Die Zuordnung erfolgte in Analogie zur Zuordnung bei 2b.

Zu Vergleichszwecken wurden auch die ¹³C-NMR-Spektren der Spiro[2.4]-hepta-(4.6)-diene 5a-d gemessen (s. Tabelle 2). Die Parameter für den Cyclopentadienanteil von 5a sind bekannt.⁸ Allerdings wurde die Zuordnung der Signale in Analogie zur Zuordnung bei 5b

vertauscht. Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Cyclopropan-C-Atome wurden aus dem Spektrum von 5b berechnet (Subtraktion des Methylinkrements an Cyclopropanen $\Delta\delta$ (CH₃) = 12.7 ppm).⁹ Bei 5b (s. Abb. 2) wurde das Cyclopentadien-Signal bei höherem Feld analog zu 2b C-4/C-7 zugeordnet. Dies wird durch die überraschend starke Abschirzung des Spiro-C-Atoms 3 gestützt, die einen diamagnetischen Shift der Nachbar-C-Atome 4 und 7 verursachen sollte. Bei 5c fällt auf, dass die vier Cyclopentadien-C-Atome magnetisch nicht äquivalent sind. Bei 5c und d haben die Cyclopentadien-C-Atome fast identische chemische Verschiebungen.

C-H-Kopplungskonstanten

Die ¹J(CH)-Kopplungskonstanten im Cyclopentadien-Teil von 2b (s. Tabelle 3) liegen im Bereich "normaler" ¹J(CH)-Werte von sp²-hybridisierten C-Atomen. Sie sind etwas kleiner als im Cyclopentadien (¹J(CH) = 170 Hz).⁶ Bei 2d und m fallen vor allem die grossen ¹J(CH)-Kopplungen an C-2 auf. Sie sind grösser als die ¹J(CH)-

[†]Cyclopentadien: $\delta(\text{C-1/C-4}) = 133.0$; $\delta(\text{C-2/C-3}) = 133.4$.⁷

Tabelle 1. ¹³C-chemische Verschiebungen δ (ppm) der [1.2]-Spirene 2a-o

	δ (C-1)	δ (C-2)	δ (C-3)	δ (C-4)	δ (C-5)	δ (C-6)	δ (C-7)	δ (C-a)	δ (C-b)	δ (Ph-C u. arom. C)	Bemerkungen
2a	111*	111*	48*	129*	139*	139*	129*				berechn. aus ^{2D}
= b	118,7(s)	118,7(s)	47,6(s)	129,1(d)	139,3(d)	139,3(d)	129,1(d)	19,8(t)	12,5(q)		in $\text{CCl}_4/\text{CFCl}_3$
c	109,1(s)	109,1(s)	48,7(s)	122,9(s)	131,6(s)	131,6(s)	122,9(s)	9,9(q)			bei 246 K
d	114,7	118,9	45,9	126,6	131,0	131,0	126,6	156,8			bei 275 K
e	118,8	118,8	49,6	128,2	128,7	128,7	128,2	155,7	53,7		
f	112,1(s)	112,1(s)	50,8(s)	140,4(s)	147,1(s)	147,1(s)	140,4(s)	11,6(q)		125,8-137,0	bei 330 K
g	117,1	117,1	51,6	140,2	147,2	147,2	140,2	20,5	12,2	125,7-137,2	bei 285 K
h	125,1	125,1	48,1	135,6	144,0	144,0	135,6	157,9	53,0	126,5-134,6	bei 335 K
i	111,3	111,3	44,9	143,1	149,4 ⁺	148,1 ⁺	137,5	10,0		119,4-136,6	
k	115,9	115,9	45,5	142,8	149,4	149,4	137,2	19,1	12,7	119,5-136,5	
l	108,5(s)	108,5(s)	39,0(s)	139,8(s)	149,2(s)	149,2(s)	139,8(s)	18,6(q)		119,9(d); 120,3(d); 125,5(d); 126,2(d).	
m	115,1(s)	121,0(d)	38,8(s)	140,2(s)	146,8(s)	146,8(s)	140,2(s)	159,2(s)	52,5(q)	119,9(d); 120,9(d); 126,8(d); 127,3(d)	
n	124,7(s)	106,2(s)	40,5(s)	140,6(s)	145,8(s)	145,8(s)	140,6(s)	159,8(s)	52,3(q)	120,0-136,5	
o	120,8(s)	120,8(s)	44,5(s)	140,6(s)	144,5(s)	144,5(s)	140,6(s)	158,1(s)	53,0(q)	120,2(g); 121,4(d); 127,1(d); 128,0(d)	

* berechnete Werte

† Multiplicität im "off-resonance"-entkoppelten Spektrum in Klammern
+ Zuordnung auch austauschbar

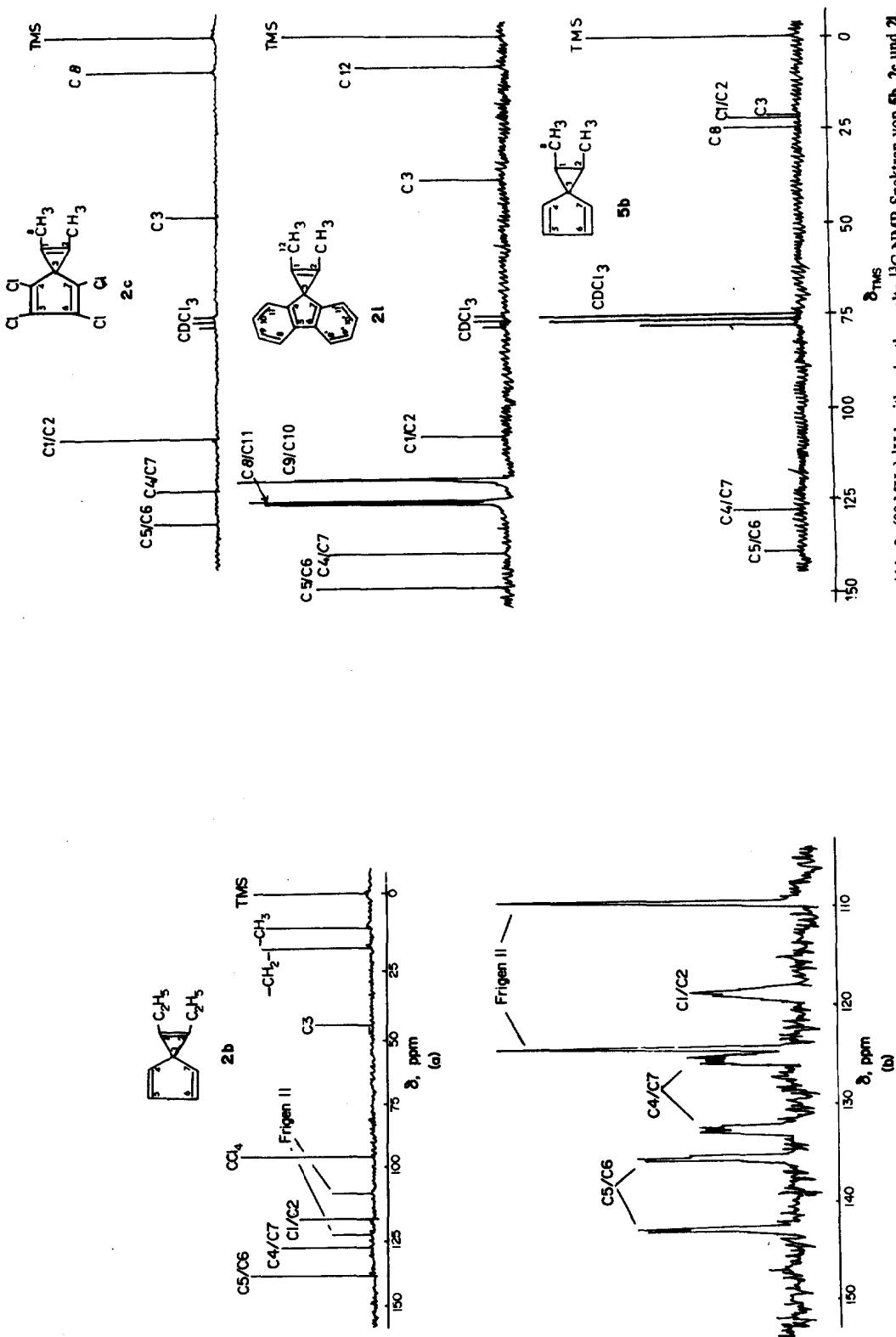


Abb. 1. (a) {90 MHz}- ^1H -breitbandentkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von **2b**; (b) Unentkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von **2b** (Bereich von 100 bis 150 ppm gespreizt).

Abb. 2. {90 MHz}- ^1H -breitbandentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren von **5b**, **2c** und **2l**.

Tabelle 2. ¹³C-chemische Verschiebungen $\delta_{\text{C-NMR}}$ [ppm] der Spiro[2.4]hepta-(4,6)-diene 5a-d.

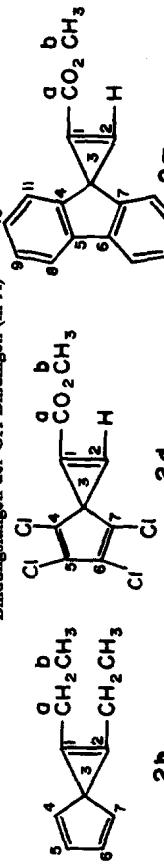
	δ (C-1)	δ (C-2)	δ (C-3)	δ (C-4)	δ (C-5)	δ (C-6)	δ (C-7)	δ (C-a)	δ (C-b)	Bemerkungen
5a	9*	9*	39,4	130,1 ^f	140,0 ^f	140,0 ^f	130,1 ^f	-	-	nach 1.c. 8)
b	22,2	22,2	37,6	129,1 ^f	139,2 ^f	139,2 ^f	129,1 ^f	-	-	berechnet aus 5b
c	30,1 (d ^f)	17,6 (t)	42,2 (s)	128,5(s) ^f	127,0(s) ^f	125,5(s) ^f	126,7(s) ^f	167,1(s)	52,8(q)	nach 1.c. bei 260 K
d	32,0	32,0	43,1	125,8 ^f	127,7 ^f	127,7 ^f	125,8 ^f	164,6	52,8	bei 330 K

*berechnete Werte

^fZuordnung auch austauschbar

^aMultiplicität im "off-resonance"-entkoppelten Spektrum in Klammern

Tabelle 3. ¹³C-H-Kopplungskonstanten (in Hz) von 2b, d und m und daraus berechneter s-Charakter (in %) und Bindungsängsten der CH-Bindungen (in Å)



C-H	in 2b			in 2d			in 2m		
	¹ J(CH)	² J(CH)	³ J(CH)	¹ J(CH)	² J(CH)	³ J(CH)	¹ J(CH)	² J(CH)	³ J(CH)
C-1-H	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-H	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-4/C-7-H	166,0	31,3	1,125	2 ^a J(CH)=4,7 3 ^a J(CH)=10,2 3 ^b J(CH)=4,7	-	-	-	236,8	41,5 1,100
C-5/C-6-H	167,7	31,6	1,125	2 ^a J(CH)=4,6 3 ^a J(CH)=2,0	-	-	-	-	-
C-8-H	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-9-H	-	-	-	-	-	-	160,3	30,5 1,127	2 ^a J(CH)=4,2 3 ^a J(CH)=6,0
C-10-H	-	-	-	-	-	-	157,4	30,1 1,128	3 ^a J(CH)=6,3
C-11-H	-	-	-	-	-	-	157,8	30,1 1,128	3 ^a J(CH)=7,9
C-a-H	127,9	25,8	1,139	-	-	-	158,8	30,3 1,128	3 ^a J(CH)=7,3
C-b-H	130,9	26,3	1,138	-	-	-	148,5	28,8 1,132	3 ^a J(CH)=2,9

a) nach 1.c. 26

Kopplung am Cyclopropen ($^1\text{J}(\text{CH}) = 228.2 \text{ Hz}$).¹⁰ Es muss allerdings auch ein vergrößernder Effekt der β -ständigen Estergruppe berücksichtigt werden. Bei den $^2\text{J}(\text{CH})$ und $^3\text{J}(\text{CH})$ -Kopplungen überrascht vor allem die grosse $^3\text{J}(\text{CH})$ -Kopplung an C-4/C-7 von **2b**. Die anderen Kopplungskonstanten weisen keine Anomalien auf.

DISKUSSION

Substituenteneffekte

[1.2]-Spirene. Die Substituenten am Cyclopentadienring zeigen unterschiedliche Effekte: Phenyl- und *o*-Phenylensubstituenten bewirken Tieffeldverschiebungen der Cyclopentadiensignale, während Chlorsubstituenten infolge ihres +M-Effektes die Resonanzsignale zu höherem Feld verschieben (s. Tabelle 4 und Abb. 3).

Das Spiro-C-Atom wird durch Chlor- und Phenylsubstituenten entschirmt, durch *o*-Phenyl dagegen abgeschirmt. Die Signale der Cyclopropen-C-Atome werden durch die genannten Substituenten diamagnetisch verschoben.

Die Substituenten im Cyclopropenteil zeigen einheitliche Effekte: Der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl-, Äthyl- und Estergruppen führt zu wachsender

Entschirrmung von C-1/C-2 und C-3 (mit Ausnahme von **2b**, wo C-3 abgeschirmt wird).

Auffallend ist, dass sich bei Monoestersubstitution die paramagnetische Verschiebung nicht am Signal des zum Substituenten α -ständigen, sondern des β -ständigen C-Atoms zeigt. Dies dürfte in der Wechselwirkung der Cyclopropen- π -bindung mit den π -Orbitalen der Estergruppe begründet sein. Die Substituenteneffekte im Cyclopentadienring sind unterschiedlich. Ersatz von Methyl- durch Äthylgruppen führt zu geringfügigen Hochfeldshifts von C-4/C-7 und Tieffeldshifts von C-5/C-6. Der Ersatz von CH_3 - durch CO_2CH_3 -Gruppen bewirkt im allgemeinen eine Entschirrmung von C-4/C-7 und eine Abschirrmung von C-5/C-6. Eine Ausnahme wird wieder bei **2b** beobachtet.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass sich der Substituenteneinfluss nicht nur am unmittelbar substituierten Ring, sondern auch am Nachbarring auswirkt. Der β -Effekt über die Cyclopropen- π -bindung ist grösser als der α -Effekt. Das Spiro-C-Atom zeigt keine Verschiebungen in eine bestimmte Richtung. Die Signale von C-4/C-7 und C-5/C-6 werden durch die Substituenten am Cyclopropenring in verschiedener Weise beeinflusst.

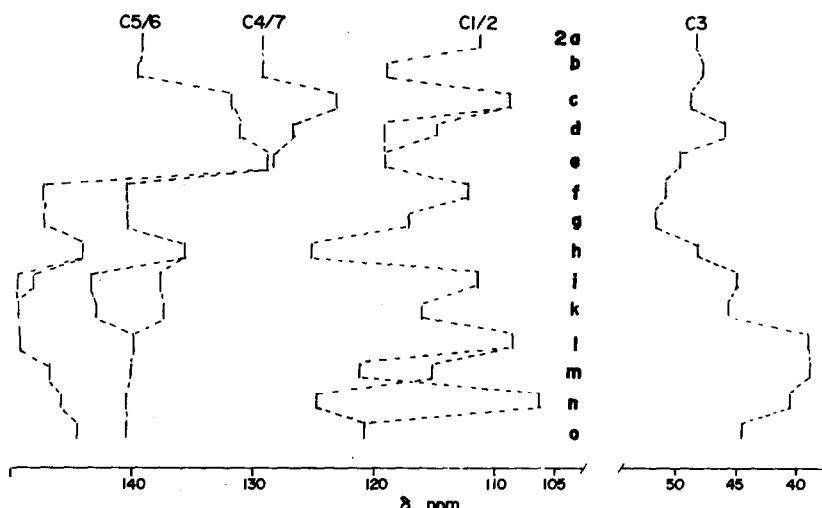
Spiro[2.4]hepta-(4.6)-diene. Bei den Spiro[2.4]hepta-

Tabelle 4. Substituenteneffekte bei den [1.2]-Spiren

Substituenten am Cyclopentadienring		$\Delta \delta(\text{C-1/C-2})$	$\Delta \delta(\text{C-3})$	$\Delta \delta(\text{C-4/C-7})$	$\Delta \delta(\text{C-5/C-6})$
Vergleichsver- bindungen					
H → Cl					
2b → <u>e</u>	(-9,6)*	+1,1	-6,2	-7,7	
H → Ph					
2b → <u>g</u>	-1,6	+4,0	+11,2	+7,9	
H → <i>o</i> -Phenylen, Ph					
2b → <u>k</u>	-2,8	-2,1	+13,7	+10,1	
H → <i>o</i> -Phenylen					
2b → <u>l</u>	(-10,2)*	-8,6	+10,7	+9,9	

Substituenten am Cyclopropenring		$\Delta \delta(\text{C-1/C-2})$	$\Delta \delta(\text{C-3})$	$\Delta \delta(\text{C-4/C-7})$	$\Delta \delta(\text{C-5/C-6})$
Vergleichsver- bindungen					
$\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$					
2f → <u>g</u>	+5,0	+0,8	-0,2	+0,1	
2i → <u>k</u>	+4,6	+0,6	-0,3	0,0/+1,3	
$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CO}_2\text{CH}_3$					
2c → <u>e</u>	+9,7	+3,7	+1,6	-2,3	
2f → <u>h</u>	+13,0	-2,7	-4,8	-3,1	
2l → <u>o</u>	+12,3	+5,5	+0,8	-4,7	
H → CO_2CH_3	$\Delta \delta(\text{C-1})$	$\Delta \delta(\text{C-2})$	$\Delta \delta(\text{C-3})$	$\Delta \delta(\text{C-4/C-7})$	$\Delta \delta(\text{C-5/C-6})$
2d → <u>e</u>	+4,1	-0,1	+3,7	+1,6	-2,3
2m → <u>o</u>	+5,7	-0,2	+5,7	+0,4	-2,3

* anderer Substituent an C-1/C-2

Abb. 3. ¹³C-Strichspektren der [1.2]-Spirene.

(4,6)-dienen **5b-d** ist der β -Effekt eines Estersubstituenten am Cyclopropanring ($\Delta\delta = +1.9$ ppm) kleiner als der α -Effekt ($\Delta\delta = +14.4$ ppm). Chlorsubstitution am Cyclopentadienring bewirkt wieder einen Hochfeldshift von C-4/C-7 und besonders von C-5/C-6. C-3 wird dagegen entschirmt.

Vergleich der ¹³C-Verschiebungen von [1.2]-Spirenen und Spiro[2.4]hepta-(4,6)-dienen

Um einen möglichen Effekt der Spirokonjugation auf die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zu bestimmen, wurden die chemischen Verschiebungen analog substituierter [1.2]-Spirene/-Spiro[2.4]hepta-(4,6)-dien-Paare miteinander verglichen (s. Tabelle 5).

Dieser Vergleich zeigt folgendes: Das Signal des Spiro-C-Atoms 3 wandert bei Einführung der π -Bindung zu tieferem Feld. Am stärksten ist dieser Effekt bei dem Diäthyl-[1.2]-spiro **2b**. Dies könnte auf den induktiven Effekt der eingeführten π -Bindung zurückzuführen sein. Die Cyclopentadienresonanzen des Spirens **2b** zeigen einen schwachen Hochfeldshift von 0–1 ppm im Vergleich zu **5b** (bei C-5/C-6 stärker als bei C-4/C-7). Bei **2d** beobachtet man unterschiedliche Verschiebungen: C-4

und C-7 werden diamagnetisch, C-5 und C-6 paramagnetisch verschoben. Der Vergleich von **2e** mit **5d** zeigt einheitlich Entschirrmung auf.

Wenn wir die Hochfeldshifts der Cyclopentadien-C-Atome von **2b** (im Vergleich zu **5b**) auf Änderungen der Ladungsdichte zurückführen, so deutet dies auf eine Vergrößerung der negativen Ladung im Cyclopentadienring, die man nach der Beziehung von Levin¹¹

$$\Delta q = \frac{\Delta\delta(^{13}\text{C})}{240}$$

quantitativ angeben kann. Die Rechnung ergibt an C-4/C-7 eine Erhöhung der Ladung um 0.8 Millielektronen und an C-5/C-6 um 3.8 Millielektronen. Diese Verschiebungen und die daraus abgeleiteten Ladungsdichteerhöhungen sind also sehr gering.

C-H-Kopplungen und Bindungsmodell

Nach den Formeln (1) und (2) nach Figeys¹²

$$s(\%) = \frac{^1J(\text{CH})}{6.93} + 7.37 \quad (1)$$

Tabelle 5. Vergleich der ¹³C-Verschiebungen von [1.2]-Spirenen und Spiroheptadienen

Spiro-Verb.	$\delta(\text{C}-3)$	$\delta(\text{C}-4)$	$\delta(\text{C}-5)$	$\delta(\text{C}-6)$	$\delta(\text{C}-7)$
2 b	47,6	129,1	139,3	139,3	129,1
5 b	21,5	129,3	140,2	140,2	129,3
Differenz Δ	+ 26,1	- 0,2	- 0,9	- 0,9	- 0,2
2 d	45,9	126,6	131,0	131,0	126,6
5 c	42,2	128,5	127,0	125,5	126,7
Differenz Δ	+ 3,7	- 1,9	+ 4,0	+ 5,5	- 0,1
2 e	49,6	128,2	128,7	128,7	128,2
5 d	43,1	125,8	127,7	127,7	125,8
Differenz Δ	+ 6,5	+ 2,4	+ 1,0	+ 1,0	+ 2,4

$$r_{\text{CH}} = 1.1853 - 3.61 \times 10^{-4} \times ^1\text{J}(\text{CH}) \quad (2)$$

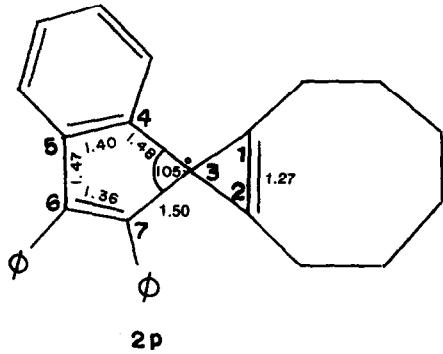
wurden der s-Charakter und die Länge r der CH-Bindungen in **2b**, **d** und **m** berechnet und in Tabelle 2 aufgenommen. Aus den grossen $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten im Cyclopropenteil von **2d** und **m** ergibt sich ein hoher s-Anteil an der Cyclopropen-C-H-Bindung ($\text{sp}^{1.31}$ -Hybrid bei **2d**; $\text{sp}^{1.41}$ -Hybrid bei **2m**), woraus sich schliessen lässt, dass die Cyclopropen-C-C-Bindungen einen hohen p -Anteil besitzen. Damit lässt sich auch der β -Effekt von Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften (M-Effekten) erklären.

Aus dem Hybridisierungsgrad der C-H-Bindungen kann man ein Bindungsmodell für **2d** und **m** ableiten. Reserviert man ein p -Orbital für die Cyclopropen- π -Bindung, so verbleiben für die beiden Cyclopropen- σ -Bindungen an C-2 jeweils $\text{sp}^{2.52}$ (bei **2d**) bzw. $\text{sp}^{2.42}$ (bei **2m**)-Orbitale. Für das Spiro-C-Atom werden vier sp^3 -Bindungssorbitale angenommen.

Bindungsparameter

Dieses Orbitalmodell steht im Einklang mit den C-C- und C-H-Bindungsabständen. Die C-2-H-Bindung in **2d** und **m** ist im Vergleich mit Cyclopropen ($r_{\text{CH}} = 1.072 \text{ \AA}$)¹³ verlängert. Der C-1-C-2-Abstand in **2a** wurde nach einer MINDO/3-Rechnung¹⁴ zu 1.33 \AA bestimmt. Nach dieser Rechnung beträgt die C-4-C-5- 1.36 \AA und die C-5-C-6-Bindungslänge 1.47 \AA , d.h. die Rechnung ergibt unterschiedliche Längen für Einfach- und Doppelbindungen in **2a** (ab initio-Rechnung s.l.c.^{17b}).

Auch die Röntgenstrukturanalyse von **2p**, dem einzigen bislang untersuchten [1.2]-Spiren, zeigt ähnliche Werte,¹⁵ die mit den ab initio Berechnungen weitgehend übereinstimmen.^{17b}



So sind die C-4-C-5- und C-6-C-7-Bindungen bedeutend kürzer als die Einfachbindungen C-5-C-6 und C-3-C-4. Die Vergrösserung des C-4-C-5- und die Verkürzung des C-3-C-4-Bindungsabstandes in **2p** im Vergleich zu den Ergebnissen der MINDO/3-Rechnung für **2a** könnte u.a. auf die Substitution durch den anneliierten Benzolring zurückzuführen sein. Analoge Bindungslängen im Fünfring ergab die MINDO/3-Rechnung auch für **5a**.¹⁴ Die durch Elektronenbeugung bestimmten Werte¹⁶ für **5a** stimmen gut damit überein.

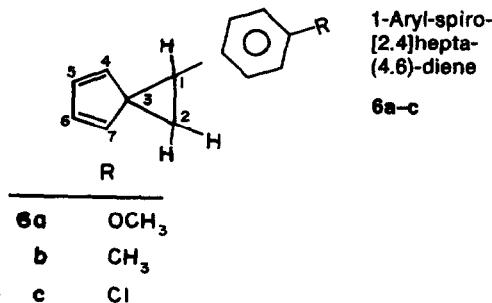
Ladungsdichten und Bindungsmodell

Die MINDO/3-Rechnung für **2a** ergab auch unterschiedliche Ladungsdichten an den Cyclopentadien-C-Atomen (C-4/C-7: -0.077; C-5/C-6: +0.004). Für die C-Atome 1 und 2 wurden Ladungen von je -0.28 und für C-3 von +0.08 berechnet. Die π -Bindungsordnungen zeigen, dass die π -Elektronen im Cyclopentadienring von **2a** stärker delokalisiert sind als in anderen Cyclo-

pentadiensystemen,¹⁷ d.h. dass die Grenzstruktur **B** ein stärkeres Gewicht besitzt. Die chemischen Verschiebungen deuten aber darauf hin, dass der Anteil von **B** nicht sehr gross ist.



Korrelation ^{13}C -Verschiebung mit den δ -Konstanten nach Hammett



Bei den 1 - Aryl - spiro[2.4]hepta - (4.6) - dienen **6a-c** konnte F. Werndorff¹⁸ zeigen, dass sich die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von C-2 und C-3 mit den Hammett'schen σ_p Konstanten der Substituenten in der p -Stellung des Phenylrings korrelieren lassen (s. Tabelle 6). Diese Korrelationen kann man auch zahlenmäßig angeben (s. Gleichungen 3 und 4). Aber auch die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von C-1 ergeben mit diesen σ_p -Konstanten eine - wenn auch schlechtere - Korrelation (s. Gleichung 5 und Abb. 4).

$$\delta(\text{C}-2) = -0.5\sigma_p + 17.1 \quad (3)$$

Y-Standardabweichung: 0.02

Korrelationskoeffizient: 0.993

$$\delta(\text{C}-3) = -0.5\sigma_p + 45.5 \quad (4)$$

Y-Standardabweichung: 0.03

Korrelationskoeffizient: 0.988

$$\delta(\text{C}-1) = -1.0\sigma_p + 30.3 \quad (5)$$

Y-Standardabweichung: 0.38

Korrelationskoeffizient: 0.704.

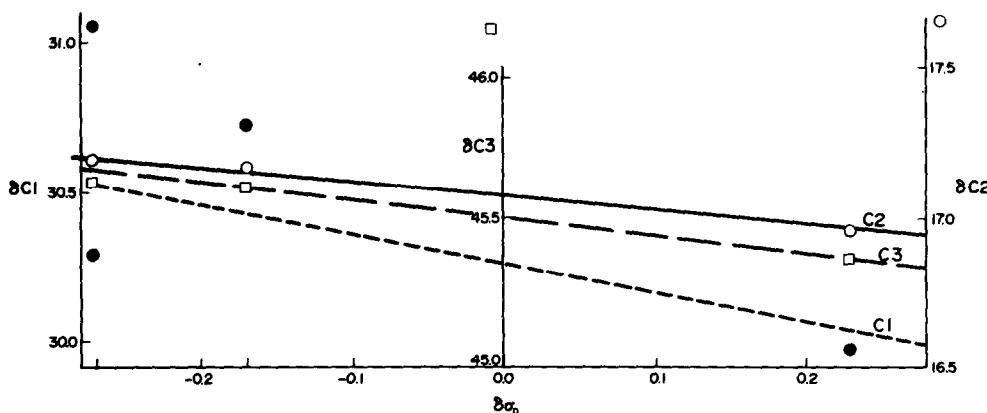
Diese Korrelationen deuten darauf hin, dass in den 1 - Aryl - spiro[2.4]hepta - (4.6) - dienen **6a-c** die π -Ladungsdichte einen wesentlichen Faktor am Zustandekommen der ^{13}C -Verschiebung darstellt.

Vergleich ^{13}C -Verschiebung-Ladungsdichte bei den Spieren **2-4** und Vergleichsverbindungen

Bei den Spieren **2-4** und den Vergleichsverbindungen wurde ein Vergleich zwischen den ^{13}C -Verschiebungen der Cyclopentadien-C-Atome und deren Ladungsdichten durchgeführt. Wie Tabelle 7 zeigt, ist dieser Vergleich problematisch. So weichen die nach verschiedenen Methoden (MINDO/3,^{14,17} CNDO/2,^{3,17} HMO^{1,19}) berechneten Ladungsdichten zum Teil beträchtlich voneinander ab. Sogar die nach ein und derselben Methode (MINDO/3 bzw. CNDO/2) berechneten Werte

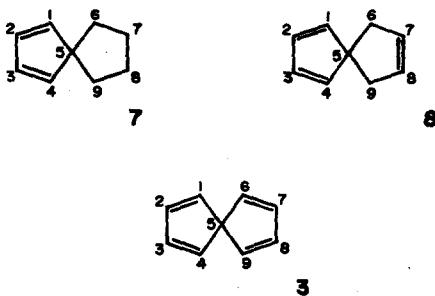
Tabelle 6. Vergleich ¹³C-Verschiebungen der Cyclopropan-C-Atome in 6a-c mit Hammett-Konstanten σ_p der Substituenten in *p*-Stellung des Phenylrings an C-1

Verb.	σ_p	$\delta(\text{C-1})$	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-3})$
6a	-0,27	30,29	17,20	45,63
6b	-0,17	30,72	17,18	45,62
6c	0,23	29,96	16,96	45,37

Abb. 4. Korrelationen $\delta(^{13}\text{C})$ - δ_p -Werte von 6a-c.

weisen nicht unerhebliche Differenzen auf, wenn ihnen verschiedene Geometrien zugrunde gelegt werden wie die Beispiele des [1.2]-Spirens 2 und des [2.2]-Spirens 3 zeigen. Bei diesen unterschiedlichen Werten kann man auch nur eine qualitative Übereinstimmung mit den ¹³C-Shifts erwarten.

Der Vergleich der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von 2, 3 und 4 zeigt, dass bei allen Spirenen das Signal von C-1/C-4† bei höherem Feld liegt als das Signal von C-2/C-3. Für dieses C-Atom ergaben die semiempirischen Rechnungen auch die grösste Elektronendichte. Die Cyclopentadien-C-Resonanzen von 2 und 5 sind stark, von 4 von Cyclopentadien sowie von [2.2]-Spiren 3 nur geringfügig aufgespalten. 3 fällt besonders durch die starke Entschirmung aller C-Atome auf. Die berechneten Ladungsdichten ergeben allerdings keinen Hinweis auf eine gleichmässige Verteilung positiver Ladung. Auch Semmelhack²⁰ konnte diesen Tieffeldshift nur durch einen Vergleich mit den spirocyclen 7 und 8 eigen:



†Einheitliche Bezifferung nach Cyclopentadien.

‡Die Zuordnung bei 7 und 8 wurde allerdings in Analogie zur Zuordnung bei 5 vertauscht.

Er fand, dass die Resonanzen von C-1/C-4† um ca. 23 ppm, die von C-2/C-3 um ca. 6 ppm und die von C-5 um ca. 14 ppm zu tieferem Feld verschoben werden, wenn man 3 mit 7 und vergleicht.

UV- und Photoelektronenspektren

Bei dem [2.2]-Spiren 3 wurde ein bathochromer UV-Shift gefunden ($\Delta\lambda = 22 \text{ nm}$ im Vergleich zu 7 und 8).²⁰ Das [1.2]-Spiren 2b zeigte einen hypsochromen UV-Shift von 16 nm (im Vergleich zu 5b).²¹ Das Photoelektronenspektrum von 3 weist eine Absenkung des ersten Ionisierungspotentials im Vergleich zu 7 und 8 um ca. 0.26 eV auf.²² Auch im PE-Spektrum von 2b ist das erste Ionisierungspotential um 0.33 eV im Vergleich zu seinem Dihydroderivat 5e gesunken.¹⁴

Spirokonjugation in 2-4

Während bei 3 die gleichmässige Tieffeldlage aller C-Resonanzen im ¹³C-NMR-Spektrum, der bathochrome UV-Shift und die Senkung des ersten Ionisierungspotentials als Effekte der Spirokonjugation gedeutet wurden,^{20,22} scheinen die Effekte der Spirokonjugation bei 2 nicht sehr ausgeprägt zu sein, obwohl der hypsochrome UV-Shift im Vergleich zu 5 als Beweis für die Spirokonjugation angesehen wurde.²¹

Die jüngsten MINDO/3-Berechnungen¹⁷ sprechen auch nur noch für eine geringfügige Spirokonjugation in 2. Die Senkung des ersten Ionisierungspotentials soll grösstenteils auf Wechselwirkungen des Cyclopropen $b_2(\pi)$ -Orbitals mit dem $b_2(\sigma^*)$ -Orbital des Cyclopentadienrings beruhen.¹⁴ Die Tatsache, dass die Spirokonjugation nur von geringer Bedeutung ist, könnte auch den Unterschied der ¹³C-Verschiebungen der Cyclopentadien-C-Atome in 2 und die praktisch weitgehend ähnlichen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von 5 erklären. Der nach MINDO/13¹⁴ und CNDO/2 berechnete Ladungstransfer vom $\pi(b_2)$ zum $\sigma^*(b_2)$ -Orbital bewirkt eine Vergrösserung der Ladungsdichte am C-1, was zu einem Tieffeldshift führt.

Tabelle 7. Vergleich ^{13}C -Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ und Ladungsdichten ρ bei Spirenen 2-4 und Vergleichsverbindungen

Verbindung	C-Atom ^a	Gesamtladungsdichte ρ_{ges}			π -Ladungsdichte ρ_{π}		$\delta(^{13}\text{C})$	
		nach MINDO/3	nach QMDO/2	nach MMQ	nach ext. Hückel	nach MINDO/3 nach QMDO/2		
Cyclopentadien	C-1/C-4	-0,055 b	-0,022 b			-0,026 b	-0,030 b	133,0 ^c
	C-2/C-3	+0,008	0,000			+0,006	-0,010	133,4
Spiro[2.4]heptadien 5	C-5	+0,111	+0,011					42,2
	C-1/C-4 (-0,013) ^e	-0,037 d						130,1 ^f
[1.2]-Spiren 2	C-2/C-3	-0,006 (+0,020)						140,0
	C-5	+0,047 (+0,032)						39,4
[2.2]-Spiren 3	C-1/C-4	-0,077 b -0,059 d	-0,070 g	+0,019 h	-0,149 i	-0,034 b		129,1
	C-2/C-3	+0,004 (-0,004)	-0,014	+0,040	-0,094	-0,003		139,3
[2.3]-Spiren 4	C-5	+0,140 +0,080	+0,069	+0,214				47,6
	C-1/C-4	-0,054 b	-0,012 b -0,035 g	+0,013 h	-0,026 b	-0,028 b		150,5 ^k
[2.3]-Spiren 4	C-2/C-3	0,000	-0,007 -0,008	-0,013	-0,002	-0,022		151,0
	C-5	+0,157	+0,069 +0,067					77,0
C-5	C-1/C-4			+0,038 h				131,0 ^l
	C-2/C-3			+0,036 l				135,0
	C-5							55,4



; b) nach 1.c.

; c) nach 1.c. 7); d) nach 1.c. 14); e) MINDO/2-Werte nach 1.c. 28); f) nach 1.c. 8); g) nach 1.c. 3)

h) nach 1.c.; i) nach 1.c.; j) nach 1.c.; k) nach 1.c. 20); l) $\delta(^{13}\text{C})$ für R=F.

; b) nach 1.c. 17)

; c)

serung der negativen Ladung an C-4/C-7 von 2 und führt damit zu der gemessenen Hochfeldverschiebung von C-4/C-7 im ¹³C-NMR-Spektrum. Substituenten mit M-Effekten können diesen Ladungstransfer beeinflussen und führen so zu den beobachteten Effekten im ¹³C-NMR-Spektrum. Analoge $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte für den Cyclopentadienteil von 5 lassen sich durch einen entsprechenden Ladungstransfer vom $\sigma(b_2)$ -Orbital der C-H- σ -Bindung des Dreirings in das $\sigma^*(b_2)$ -Orbital des Fünfrings deuten.¹⁴ Beim [2.3]-Spiiren 4 scheinen die Effekte der Spirokonjugation etwas stärker zu sein. Die HMO-Rechnung weist nahezu identische Ladungs-dichten auf, die durch nahe beieinander liegende $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte gestützt werden. So lässt sich zusammenfassend sagen, dass auch die ¹³C-Verschiebungen die postulierten Auswirkungen der Spirokonjugation im Trend gut wiedergeben. Das [1.2]-Spiiren 2 kann im Gegensatz zu [2.2]-Spiiren 3 wohl nicht mehr als Musterbeispiel für die Spirokonjugation angesehen werden, da andere Wechselwirkungen die möglichen Effekte der Spirokonjugation überspielen. Das [2.3]-Spiiren 4 scheint in Bezug auf seine spektroskopischen Eigenschaften zwischen 2 und 3 zu stehen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Proben wurden nach l.c.^{14,21,23,24,25-27} dargestellt. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker HX-90- bzw. Bruker WH 90-NMR-Spektrometer bei 22,628 MHz mit Hilfe der PFT-Technik (Datenspeicher 16 K/8 K bzw. 8 K/4 K) gemessen. CFCl₃ bzw. CDCl₃ dienten als heteronukleare interne Locksubstanzen (Fluor- bzw. Deuteriumlock). TMS wurde als interner Standard (5%) genommen. Die Anzahl der Pulse betrug bei Breitbandentkopplung (10 W) je nach Konzentration der Probe 1000–10,000, bei den off-resonance entkoppelten (5 W) das Doppelte und bei den unentkoppelten Spektren ca. 70,000. Ein Pulseinkel von ca. 30° wurde für alle Messungen gewählt.

Die Messungen wurden—soweit nicht anders angegeben—von 15–30-proz. Lösungen in CDCl₃ in 10 mm NMR-Röhrchen bei Raumtemp. (298 K) gemacht. Die Zuordnung der Signale erfolgte teilweise nach der Aufspaltung im off-resonance-entkoppelten Spektrum (Offset Frequenz 1000 Hz relativ zu Benzol), teilweise wurden auch vollständig unentkoppelte Spektren aufgenommen. Auch die relativen Intensitäten dienten zur Identifizierung ebenso wie Vergleichsspektren bekannter Verbindungen.

Danksagungen—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle

Unterstützung dieser Arbeit gedankt. M. Kausch dankt den Freunden der Universität des Saarlandes für ein Stipendium.

LITERATUR

- ¹H. E. Simmons und T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5208 (1967).
- ²R. Hoffmann, A. Imamura und G. D. Zeiss, *Ibid.* **89**, 5215 (1967).
- ³A. Tajiri und T. Nakajima, *Tetrahedron* **27**, 6089 (1971).
- ⁴M. Karplus und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **38**, 2803 (1963).
- ⁵H. Günther, H. Schmickler und G. Jikeli, *J. Magn. Res.* **11**, 344 (1973).
- ⁶J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York (1972).
- ⁷Y. K. Grishin, N. M. Sergeyev und Y. A. Ustynyuk, *Org. Magn. Res.* **4**, 377 (1972).
- ⁸Y. K. Grishin, Y. N. Luzikow und N. M. Sergeyev, unveröffentl. Ergebnisse, zit. nach: *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol. 9, Pergamon Press, Oxford (1975).
- ⁹J. P. Monti, R. Faure und E. J. Vincent, *Org. Magn. Res.* **7**, 637 (1975).
- ¹⁰H. Günther und H. Seel, *Ibid.* **8**, 299 (1976).
- ¹¹M. J. Loots, L. R. Weingarten und R. H. Levin, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4571 (1976).
- ¹²H. P. Figeys, P. Geerlings, P. Raeymaekers, G. van Lommen und N. Defay, *Tetrahedron* **31**, 1731 (1975).
- ¹³W. M. Stigliani, V. W. Laurie und J. C. Li, *J. Chem. Phys.* **62**, 1890 (1975).
- ¹⁴B. Bischof, R. Gleiter, H. Dürr, B. Ruge und P. Herbst, *Chem. Ber.* **109**, 1412 (1976); s.a. H. Dürr und R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90**, 591 (1978); *Int. Ed.* **17**, 559 (1978).
- ^{15a}H. Dürr, A. C. Ranade und I. Halberstadt, *Tetrahedron Letters* 3041 (1947); ^bH. Dürr und E. Carstensen-Oeser, unveröffentl. Ergebnisse.
- ¹⁶J. F. Chiang und C. F. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2885 (1973).
- ^{17a}M. D. Gordon, T. Fukunaga und H. E. Simmons, *Ibid.* **98**, 8401 (1976); ^bJ. Kao und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 760 (1978).
- ¹⁸F. Werndorf, Diplomarbeit, Saarbrücken (1973).
- ¹⁹R. Gleiter und P. Bischof, Privatmitteilung.
- ²⁰M. F. Semmelhack, J. S. Foos und S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7325 (1973).
- ²¹H. Dürr, B. Ruge und H. Schnitz, *Angew. Chem.* **85**, 616 (1973).
- ²²C. Batich, E. Heilbronner, E. Rommel, M. F. Semmelhack und J. S. Foos, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7662 (1974).
- ²³B. Ruge, Dissertation, Universität Saarbrücken (1974).
- ²⁴H. Dürr und L. Schrader, *Chem. Ber.* **103**, 1334 (1970).
- ²⁵H. Dürr, L. Schrader und H. Seidl, *Ibid.* **104**, 391 (1971).
- ²⁶H. Dürr und B. Ruge, *Angew. Chem.* **84**, 215 (1972).
- ²⁷H. Dürr, B. Ruge und B. Weiss, *Liebigs Ann. Chem.* **1150** (1974).
- ²⁸W. W. Schoeller und J. Dahm, *Tetrahedron* **29**, 3237 (1973).