

HOCHAUFLÖSUNGS-¹³C-NMR-SPEKTROSKOPIE—III†

STRUKTURABHÄNGIGKEIT DER VICINALEN METHYL-¹³C,H-KOPPLUNGEN IN METHYLAZULENEN, METHYLACEHEPTYLENEN UND ANDEREN METHYL-SUBSTITUIERTEN POLYCYCLEN MIT FÜNF- UND SIEBENGLIEDRIGEN RINGEN

S. BRAUN und J. KINKELDEI

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Petersenstr. 22, BRD

(Received in Germany 9 February 1977; received in UK for publication 5 May 1977)

Abstract—The vicinal couplings of ring hydrogens to methyl C atoms (³J_{CH₃,H}) in 22 methyl substituted non-benzenoid polycyclic conjugated hydrocarbons have been determined from the undecoupled ¹³C NMR spectra and have been correlated with bond lengths as well as with the corresponding vicinal H,H couplings, which are taken partly from own ¹H NMR analysis and partly from literature. As a result the ³J_{CH₃,H} couplings of sterically unperturbed methyl groups in 7-membered rings are proportional to the corresponding ³J_{H,H} values which is indicative of comparable influences, but both types of vicinal couplings are not dependent on bond lengths only. Moreover they are to a large extent determined by the CCH bond angles θ and θ', which show a significant variation in condensed 7-membered rings so that this twofold dependence has to be taken into account for structure determinations.

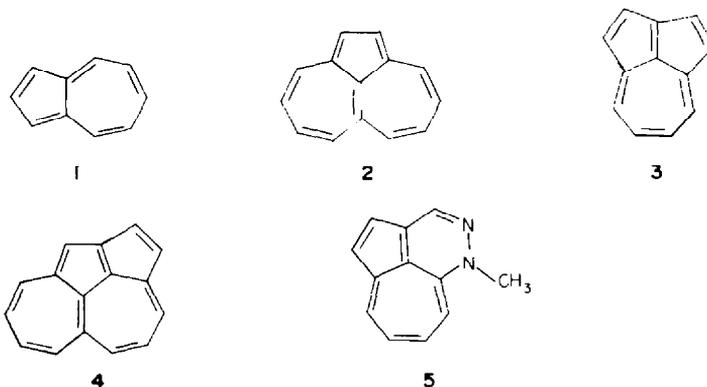
Zusammenfassung—Aus den unentkoppelten ¹³C-NMR-Spektren von 22 methylsubstituierten nichtbenzoiden polycyclisch konjugierten Kohlenwasserstoffen wurden die vicinalen Kopplungen von Ring-H-Atomen mit Methyl-C-Atomen (³J_{CH₃,H}) ermittelt und mit Bindungslängen sowie mit den entsprechenden vicinalen H,H-Kopplungskonstanten korreliert, die teils durch eigene ¹H-NMR-Analysen erhalten und teils der Literatur entnommen wurden. Danach sind die ³J_{CH₃,H}-Kopplungen von sterisch ungehinderten Siebenring-Methylgruppen zwar den entsprechenden ³J_{H,H}-Werten proportional, was auf gleichartige Einflüsse hinweist, aber beide vicinale Kopplungen sind nicht allein von der Bindungslänge abhängig. Vielmehr werden sie in sehr starkem Masse von den CCH-Bindungswinkeln θ und θ' mitbestimmt, die in den kondensierten Siebenringen eine merkliche Variationsbreite aufweisen, so dass diese zweifache Abhängigkeit bei Strukturbestimmungen berücksichtigt werden muss.

EINFÜHRUNG

Aus der Protonenresonanz ist bekannt, dass es meistens die Kopplungen sind, die die wertvollsten Strukturinformationen liefern, insbesondere die vicinale Kopplung ³J_{H,H}, deren Strukturabhängigkeit recht genau untersucht ist.^{2,3} Daher ist es nicht verwunderlich, dass man sich mit der Verbesserung der Messtechnik in immer stärkerem Masse auch für die weitreichenden ¹³C,H-Kopplungen interessiert, die heute meist aus den ¹³C-NMR-Spektren von Proben mit natürlichem ¹³C-Gehalt erhalten werden, und die sie bestimmenden Faktoren zu ermitteln sucht.^{4,5}

Gegenstand unserer Hoचाуflösungs-¹³C-NMR-Untersuchungen sind polycyclisch konjugierte Kohlen-

wasserstoffe mit fünf- und siebengliedrigen Ringen, die, wie Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen bzw. quantenchemischen Rechnungen zeigen, durch sehr unterschiedliche Bindungsverhältnisse gekennzeichnet sind.^{6,7} So weist das π-Elektronensystem 1 sowie das System 3 im Siebenring ausgeglichene Bindungslängen auf, während für 4 und 5 sowie die Siebenringe von 2 eine deutliche Bindungslängenalternanz charakteristisch ist; 5 wurde dabei trotz des Sechsrings berücksichtigt, da ein Azulensystem mit Bindungslängenalternanz vorliegt.⁸ Wir haben uns nun die Frage gestellt, welche Faktoren für die weitreichenden ¹³C,H-Kopplungen in diesen Systemen bestimmend sind, und speziell, ob die genannten unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in den J_{13C,H}-Werten zum Ausdruck kommen.



†II. Mitt. s.l.c. 1.

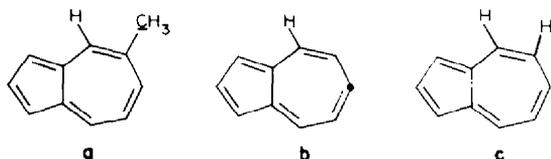
Zum Studium dieser Frage kann man eine Analyse der protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren der unsubstituierten Grundkörper vornehmen, wie sie von uns gegenwärtig ebenfalls durchgeführt wird, jedoch erscheint es zweckmässiger, insbesondere im Hinblick auf die Frage nach dem Bindungszustand, sich auf die vicinale ^{13}C ,H-Kopplung zu beschränken und die Kopplung der Ringprotonen zu einem in allen Verbindungen strukturell gleichartigen C-Atom zu untersuchen. Als dafür geeignete Sonde bietet sich das C-Atom einer Methylgruppe aus folgenden Gründen an:

(1) Die vicinale Methyl- ^{13}C ,H-Kopplung $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ verläuft jeweils über eine einzige Bindung des π -Elektronensystems (a), im Gegensatz zur vicinalen Kopplung des gleichen H-Atoms zu einem Ring-C-Atom (b).

(2) Mit der Methylgruppe wird ein Substituent verwendet, der das zu beobachtende π -Elektronensystem nicht merklich stören sollte, im Gegensatz zu Substituenten mit π - oder n-Elektronen.

(3) Das sp^3 -C-Atomen einer Methylgruppe an einem π -System ähnelt am ehesten einem H-Atom in gleicher Position, so dass ein sinnvoller Vergleich zwischen $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ (a) und der entsprechenden $^3J_{\text{H},\text{H}}$ -Kopplung (c) möglich wird.

(4) Methyl- ^{13}C -Signale eignen sich gut für eine routinemässige Beobachtung, da sie relativ intensiv, wenig gekoppelt und meistens nach den Regeln 1. Ordnung auswertbar sind.



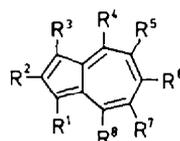
ERGEBNISSE

Die vicinalen ^{13}C ,H-Kopplungen $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$, die in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt sind,[†] lassen sich mit Ausnahme von 1h, 1i und 1k direkt als Differenzen von Linienabständen aus unentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren ablesen (Genauigkeit ± 0.2 Hz). Im Falle der drei genannten symmetrischen Verbindungen ergeben sich erwartungsgemäss Spektren höherer Ordnung, da in ihnen H-5 und H-7 magnetisch nicht äquivalent sind. Die für 1h und 1k angegebenen Werte sind daher nur als Orientierungswerte zu betrachten, während für 1i eine vollständige Analyse durchgeführt wurde.

Wie die Daten in den Tabellen 1–3 zeigen, beobachtet man für $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ in Siebenringen mit Werten von 4.7 bis 7.9 Hz eine relativ starke Variation, während für Fünfring-Methylgruppen Kopplungen zwischen 2 und 2.5 Hz charakteristisch sind. Deutlich lässt sich auch eine Vergrößerung der vicinalen Kopplungen in Polymethylverbindungen erkennen, die z.B. für die 3-Methylgruppe in der Monomethylverbindung 2b 6.6 Hz und in der Tetramethylverbindung 2i 7.2 Hz betragen (vgl. Tabelle 2). Daher wurden für die weitere Analyse der Daten möglichst die Kopplungskonstanten von Monomethylverbindungen herangezogen (vgl. Tabelle 4), die im Falle des Azulens sämtlich bekannt sind, während bei den Monomethylaceptylenen die 1-Methylverbindung fehlt; bei den Systemen 3–5 liegen nur die Daten von

einzelnen Vertretern vor. Zur Zuordnung von zwei verschiedenen vicinalen Kopplungen, z.B. im Falle der 5-Methylgruppe in 2i, wurden ^1H -off-resonance-Experimente durchgeführt, bei denen die Kopplungen $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ entsprechend dem Abstand zwischen Entkoppelfrequenz und Absorptionsfrequenz des koppelnden Protons unterschiedlich reduziert werden.¹⁰ Nicht aufgeführt sind die Methyl- ^{13}C ,H-Kopplungen über eine Bindung, die mit 126.2 ± 0.2 Hz (im Fünfring) und 127.1 ± 0.3 Hz (im Siebenring) für das jeweilige Ringsystem

Tabelle 1. Vicinale Kopplungskonstanten $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ in Methylderivaten des Azulens 1 [Hz]



1

1a R^1 bis $\text{R}^8 = \text{H}$

1b $\text{R}^1 = \text{CH}_3$

1c $\text{R}^2 = \text{CH}_3$

1d $\text{R}^4 = \text{CH}_3$

1e $\text{R}^5 = \text{CH}_3$

1f $\text{R}^6 = \text{CH}_3$

1g $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$

1h $\text{R}^4 = \text{R}^8 = \text{CH}_3$

1i $\text{R}^4 = \text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{CH}_3$

1k $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{CH}_3$

1l $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{CH}_3$

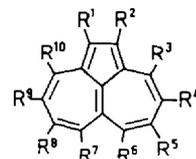
Verbindung	Position der Methylgruppe							
	1	2	3	4	5	6	8	
1b	2.2	—	—	—	—	—	—	
1c	—	2.2	—	—	—	—	—	
1d	—	—	—	6.0	—	—	—	
1e	—	—	—	—	5.5/5.8	—	—	
1f	—	—	—	—	—	5.9	—	
1g	2.2	—	—	—	—	—	—	
1h	—	—	—	(6.3) ^a	—	—	(6.3) ^a	
1i	—	—	—	6.5 ^b	—	6.3	6.5 ^b	
1k	—	c	—	(6.8) ^a	—	6.4	(6.8) ^a	
1l	3.3	—	—	(6.9) ^a	—	6.3	7.4/0.9	

^aSpektrum höherer Ordnung, ± 0.5 Hz

^bSpektrum höherer Ordnung, vollständig analysiert.

^cNicht aufgelöst infolge Fernkopplungen.

Tabelle 2. Vicinale Kopplungskonstanten $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}}$ in Methylderivaten des Aceptylens 2 [Hz]



2

2a R^1 bis $\text{R}^{10} = \text{H}$

2b $\text{R}^3 = \text{CH}_3$

2c $\text{R}^4 = \text{CH}_3$

2d $\text{R}^5 = \text{CH}_3$

2e $\text{R}^6 = \text{CH}_3$

2f $\text{R}^1 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$

2g $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$

2h $\text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{R}^7 = \text{CH}_3$

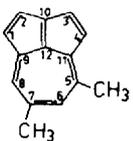
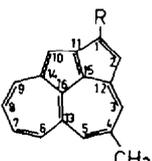
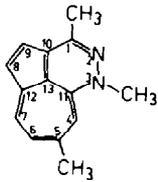
2i $\text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{R}^7 = \text{R}^{10} = \text{CH}_3$

Verbindung	Position der Methylgruppe							
	1	3	4	5	6	8	10	
2b	—	6.6	—	—	—	—	—	
2c	—	—	4.8/6.3	—	—	—	—	
2d	—	—	—	4.9/7.3	—	—	—	
2e	—	—	—	—	7.9	—	—	
2f	—	7.1	—	5.3/7.3	—	—	—	
2g	—	7.1	—	5.3/7.3	—	4.7/7.5	—	
2h	2.5	7.0	—	5.3/7.4	—	—	—	
2i	—	7.2	—	5.3/7.4	—	5.3/7.4	7.2	

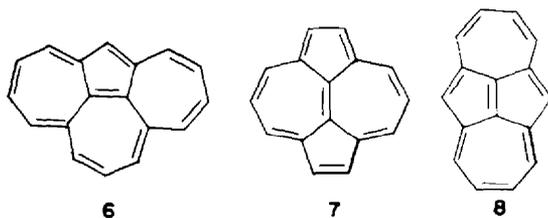
[†]Eine vollständige Zuordnung der ^{13}C -Signale in Methylazulenen ist in l.c. 9 angegeben.

keine Unterschiede zeigen; einzig der Wert für 4-Methylaceheptylen **2c** fällt mit $^3J_{CH} = 126.5$ Hz etwas aus diesem Rahmen.

Tabelle 3. Vicinale Kopplungskonstanten in Methylderivaten der Verbindungen **3**, **4** und **5** [Hz]

Position der Methylgruppe	5		7	
	5	7	1	4
 3b	5.7	5.3/7.0		
 4b (R=H)	—	4.7/7.7		
4c (R=CH ₃)	2.7	4.8/7.7		
 5b			5.3/7.3	

Da einerseits die Faktoren, die die vicinalen H,H-Kopplungen $^3J_{H,H}$ bestimmen, sehr viel besser bekannt sind^{2,3} und andererseits von der Theorie eine Proportionalität zwischen $^{13}C,H$ - und den entsprechenden H,H-Kopplungen postuliert wurde,¹¹ haben wir auch die $^3J_{H,H}$ -Werte mit in die Betrachtung einbezogen und die Systeme **6** bis **8** mitberücksichtigt, für die allerdings bislang keine $^{13}C,H$ -Kopplungen ermittelt wurden. Die Daten, die in Tabelle 4 aufgeführt sind, umfassen sowohl eigene Ergebnisse (für **1**, **2** und **3**) als auch Literaturwerte (für **6**,¹² **7**¹³ und **8**¹⁴).



Die für die Systeme **1** bis **8** verwendeten Strukturdaten wurden ausser für **5** und **7**^b i. c. **7** entnommen und sind in Tabelle 4 mitaufgeführt. Sie stammen für **1**–**5** aus Röntgenstrukturanalysen, die an der Azulen-1,3-dipropionsäure, am Tetramethylaceheptylen **2i**, am 2-Phenylcyclopent[cd]azulen, am 4-Methylderivat von **4** sowie an **5** durchgeführt wurden. Um auch für die unsubstituierten Grundkörper **1**–**3** bzw. für deren Monomethylderivate zu angenäherten Strukturdaten zu gelangen, wurden die in den Derivaten gemessenen CC-Bindungslängen und CCC-Bindungswinkel unter Berücksichtigung der Symmetrie gemittelt, wobei die H-Atome jeweils so angeordnet wurden, dass die Umgebung des betreffenden C-Atoms C_{2v}-Symmetrie aufweist. Die Molekül-

Tabelle 4. CC-Bindungslängen, HCC-Bindungswinkel sowie vicinale Kopplungskonstanten $^3J_{CH_3,H}$ und $^3J_{H,H}$ in den π -Elektronensystemen **1** bis **8**

Nr.	r_{CC}^a	$^3J_{CH_3,H}$	$^3J_{H,H}$	ρ^b	Verb.	Me ^c	C–C	θ	θ'^a
1	1.331	7.3	—	—	5b	5	4–5	115.7	114.3
2	1.357	—	10.74	—	6	—	1–2	116.3	116.5
3	1.361	—	12.26	—	6	—	3–4	115.0	114.0
4	1.368	6.6	10.43	(0.63)	2b/2a	3	3–4	116.5	115.5
5	1.368	6.3	10.43	0.60	2c/2a	4	3–4	116.5	115.5
6	1.368	7.3	12.07	0.60	2d/2a	5	5–6	113.2	115.7
7	1.368	7.9	12.07	(0.65)	2e/2a	6	5–6	115.7	113.2
8	1.365	7.7	—	—	4b	4	4–5	115.0	112.0
9	1.381	—	9.91	—	8	—	1–2	117.8	113.7
10	1.385	5.8	9.96	0.58	1e/1a	5	5–6	116.0	114.9
11	1.385	5.9	9.96	0.59	1f/1a	6	5–6	116.0	114.9
12	1.391	5.5	9.24	0.60	1e/1a	5	4–5	115.0	116.0
13	1.391	6.0	9.24	(0.65)	1d/1a	4	4–5	115.0	116.0
14	1.394	7.0	11.3	0.62	3b/3a	7	6–7	114.0	114.0
15	1.398	5.7	8.7	(0.66)	3b/3a	5	5–6	117.5	114.0
16	1.398	5.3	8.7	0.61	3b/3a	7	7–8	114.0	117.5
17	1.402	—	9.5	—	7	—	3–4	116.0	115.5
18	1.424	4.8	8.32	0.58	2c/2a	4	4–5	115.8	115.5
19	1.424	4.9	8.32	0.59	2d/1a	5	4–5	115.8	115.5
20	1.430	5.3	—	—	5b	5	5–6	112.4	115.9
21	1.441	—	7.66	—	6	—	2–3	116.5	115.0
22	1.443	—	10.23	—	8	—	2–3	113.6	113.6
23	1.444	4.7	—	—	4b	4	3–4	118.0	115.0

^aDie Bindungslängen r_{CC} und -winkel θ und θ' wurden mit Ausnahme von **7** und **5b**^a sämtlich i. c. **7** entnommen und stellen z. T. theoretisch berechnete Werte dar (s. Text).

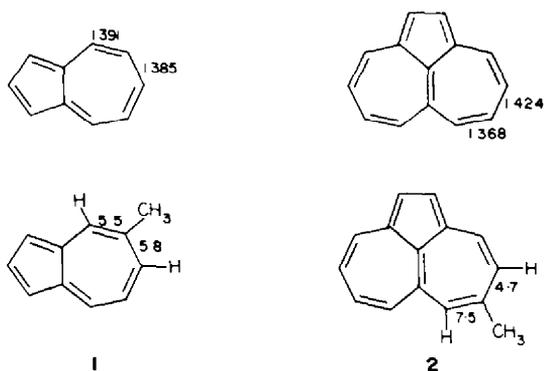
^bQuotient aus $^3J_{CH_3,H}$ und $^3J_{H,H}$; die Werte für sterisch gehinderte Methylgruppen sind eingeklammert.

^cPosition der Methylgruppe.

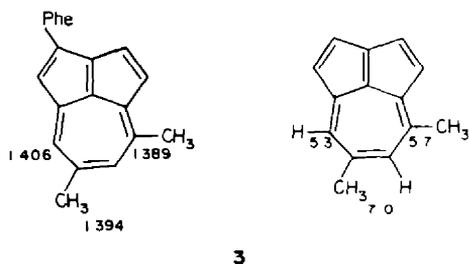
geometrien der Verbindungen 6–8 wurden bisher nicht experimentell ermittelt; die theoretischen Werte wurden mit Hilfe einer kombinierten π -SCF-LCAO-Kraftfeldmethode berechnet.^{7,8}

DISKUSSION

Beschränkt man sich auf die Siebenring-Methyl-C-Atome und vergleicht die $^3J_{\text{CH}_3, \text{H}}$ -Kopplungen einerseits im Azulensystem 1 und andererseits im Aceptylensystem 2, so beobachtet man ähnlich grosse Kopplungen in 1 mit Bindungslängenausgleich und stark unterschiedliche Werte in 2 mit deutlicher Bindungslängenalternanz, wobei grössere $^3J_{\text{CH}_3, \text{H}}$ -Kopplungen für kürzere Bindungen charakteristisch sind und umgekehrt (Bindungslängen in Å, $^3J_{\text{CH}_3, \text{H}}$ -Werte in Hz).



Die durch diesen Vergleich nahegelegte lineare Abhängigkeit von $^3J_{\text{CH}_3, \text{H}}$ von der Bindungslänge r_{CC} lässt sich jedoch nicht verallgemeinern, wie die Daten von 3 sowie die Auftragung in Abb. 1 zeigen; bei Berück-



sichtigung aller 17 Punkte (vgl. Tabelle 4) ergibt sich ein Korrelationskoeffizient r von nur 0.82 und eine Standardabweichung von 0.59 Hz.

Auch die vicinalen H,H-Kopplungen, die bei ungesättigten Sechsringsystemen sehr gut mit CC-Bindungslängen korrelieren,¹⁵ weisen (vgl. Abb. 2) im Falle der Siebenringe der Polycyclen 1 bis 8 eine so starke Streuung auf, dass von einer linearen Abhängigkeit keine Rede sein kann (13 Punkte; $r = 0.65$, Standardabw. 1 Hz). Hier ist klar ersichtlich, dass dafür der Einfluss der HCC-Bindungswinkel θ und θ' verantwortlich zu machen ist, da von den anderen in Frage kommenden Faktoren^{2,3} weder die Torsionswinkelabhängigkeit der vicinalen H,H-Kopplung noch ihre Abhängigkeit von der Elektronegativität von Substituenten eine Rolle spielen kann. Bezieht man also auch die Bindungswinkel θ und θ' des

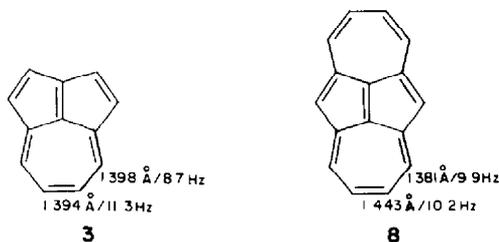
H-C-C-H-Fragments mit in die Betrachtung ein (vgl. Tabelle 4) und berücksichtigt nur solche Fragmente, die für θ und θ' den für den regelmässigen Siebenring charakteristischen Winkel von 115.7° mit einer maximalen Abweichung von $\pm 1^\circ$ aufweisen, erhält man für diese Punkte (\otimes in Abb. 2) die Korrelationsgerade Gl. 1

$$^3J_{\text{H,H}} = -36.74 \times r_{\text{CC}} + 60.68 \quad (1)$$

$$r = 0.979, \text{ Standardabw. } 0.23 \text{ Hz,}$$

die die Abhängigkeit von $^3J_{\text{H,H}}$ von der Bindungslänge r_{CC} für Siebenring-HCCH-Fragmente mit $\theta \approx \theta' \approx 115.7^\circ$ beschreibt. Nicht auf dieser Geraden liegende Kopplungskonstanten zeigen vom Normwert abweichende Bindungswinkel an, wobei erwartungsgemäss² zu grosse Kopplungen kleinere Bindungswinkel als 115.7° anzeigen.

Bezeichnend für die Problematik, aus den vicinalen H,H-Kopplungskonstanten auf den Bindungszustand dieser Systeme schliessen zu wollen, ist die Betrachtung von 3 und 8, die stark unterschiedliche H,H-Kopplungen bei Bindungslängenausgleich (vgl. 3) bzw. ähnlich grosse Kopplungen bei Bindungsalternanz (vgl. 8) aufweisen:



Die Korrelationsgerade in Abb. 2 entspricht in etwa derjenigen, die von Bertelli *et al.*¹⁶ aus vier ausgewählten Wertepaaren für die monocyclischen Siebenringverbindungen α -Chlortropon und 8,8'-Dicyanoheptafulven sowie unter Verwendung der beiden Wertepaare des Azulens in einer Abbildung angegeben wurde. In der Untersuchung wird ein möglicher Einfluss der Bindungswinkel auf $^3J_{\text{H,H}}$ nicht diskutiert.

Auf der Grundlage der bereits 1962 von Karabatsos *et al.*¹¹ theoretisch abgeleiteten und später auch für einige Systeme experimentell bestätigten Proportionalität zwischen $^{13}\text{C,H}$ - und H,H-Kopplungskonstanten (vgl. z.B. l.c. 17, 4) wurden nun die für die Methyl derivative gemessenen $^3J_{\text{CH}_3, \text{H}}$ -Werte mit den für die unsubstituierten Verbindungen ermittelten $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten ins Verhältnis gesetzt. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, zeigen diese Quotienten entweder einen Wert von $0.60 \pm 0.02^\dagger$ oder aber einen um $0.65 (\pm 0.02)$, wobei die höheren Quotienten sämtlich für solche Methylgruppen erhalten werden, die sich in α -Stellung zur Ringverknüpfung befinden und somit ein *peri*-ständiges H-Atom aufweisen. Da hier offenbar sterische Gründe eine Rolle spielen, wie an der Hochfeldverschiebung sowohl des Methyl- als auch des *cis*-ständigen γ -C-Atoms (" γ -Effekt") erkennbar ist, haben wir uns zunächst auf sterisch ungestörte Methylgruppen beschränkt. Für sie liefert die Auftragung von $^3J_{\text{CH}_3, \text{H}}$ gegen $^3J_{\text{H,H}}$ der entsprechenden unsubstituierten Verbindung eine Gerade (vgl. Abb. 3), wobei die H,H-Kopplungskonstanten, wie oben gezeigt, teils allein von der Bindungslänge r_{CC} (für $\theta \approx \theta' \approx 115.7^\circ$) und teils sowohl von r_{CC} als auch von den Bindungswinkeln bestimmt werden. Aus der be-

[†]Ein solcher Wert wird auch für Fünfring-Methylgruppen, z.B. in 1c, gefunden.

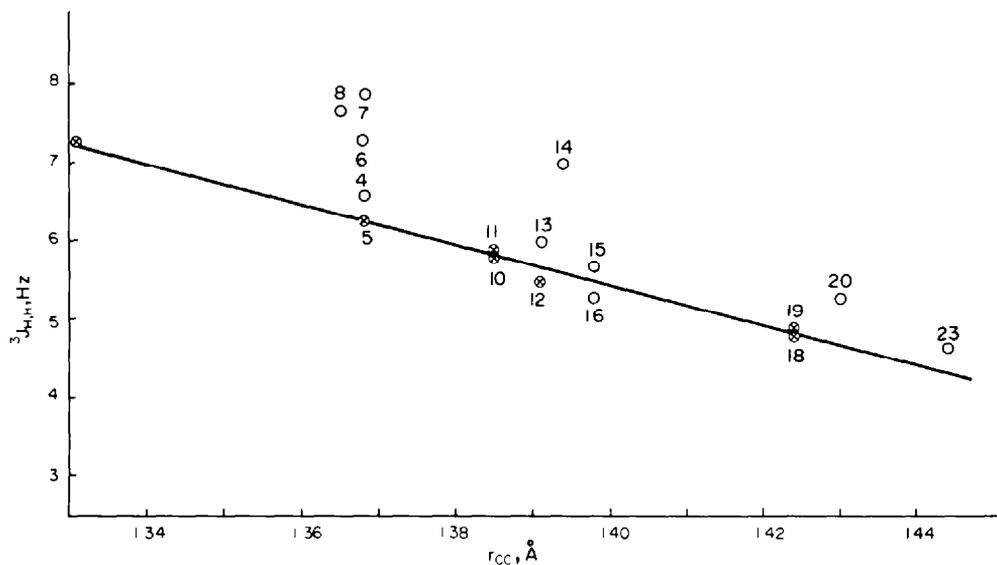


Abb. 1. Bindungslängenabhängigkeit von $^3J_{CH_3,H}$ in den untersuchten Verbindungen (nur Siebenring-Methyl-C-Atome). Bei der Aufstellung der Korrelationsgeraden wurden nur die Kreuzpunkte ⊗ berücksichtigt (vgl. Text); die Ziffern beziehen sich auf die Nummerierung in Tabelle 4.

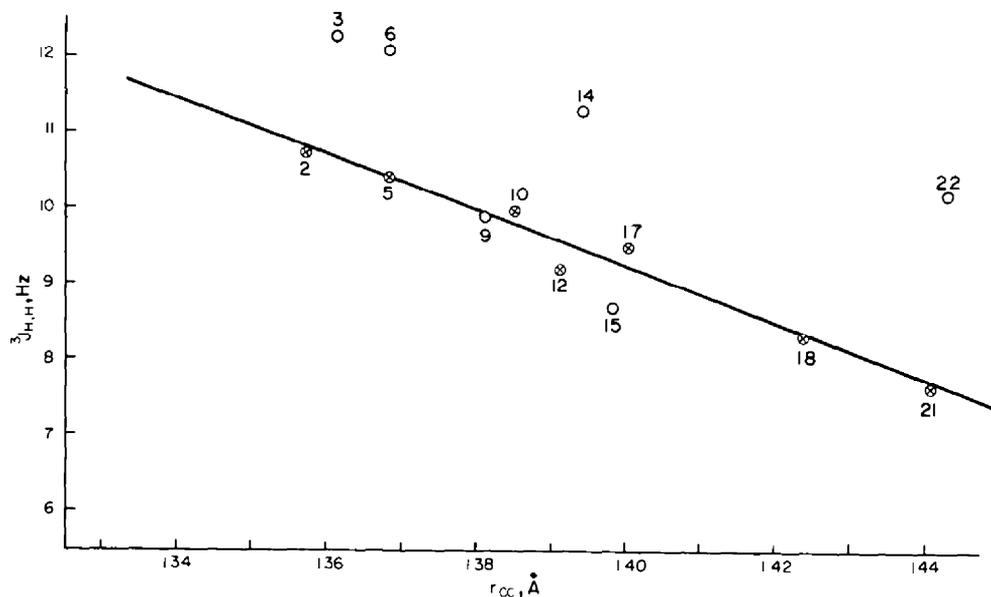


Abb. 2. Bindungslängenabhängigkeit von $^3J_{H,H}$ (nur Siebenring-Fragmente).

obachteten Proportionalität ist also zu folgern, dass in den untersuchten Systemen die vicinalen $^{13}C_{H_3,H}$ -Kopplungen genau den gleichen Einflüssen wie die entsprechenden H,H-Kopplungen unterliegen, und es sollte möglich sein, auch hier beide Einflussgrößen zu separieren.

Lässt man entsprechend bei den $^3J_{CH_3,H}$ -Werten zunächst die Fälle mit sterischer Hinderung unberücksichtigt, für die die Proportionalität zu $^3J_{H,H}$ nicht gilt, und eliminiert alle Werte, für die die Bedingung $\theta \approx \theta' \approx 115.7 \pm 1^\circ$ nicht erfüllt ist, verbleiben noch sieben Punkte (⊗ in Abb. 1), die eine sehr gute lineare Korrelation zeigen (Gl. 3)

$$^3J_{CH_3,H} = -25.69 \times r_{CC} + 41.43 \quad (3)$$

$r = 0.990$, Standardabw. 0.12 Hz.

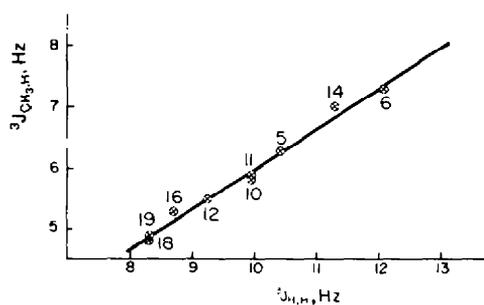


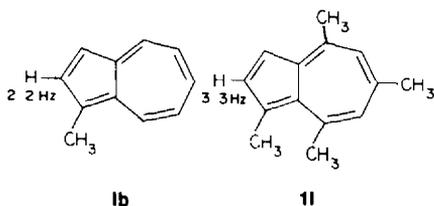
Abb. 3. Korrelation von $^3J_{CH_3,H}$ mit $^3J_{H,H}$ (es sind nur Verbindungen mit sterisch ungehinderten Methylgruppen berücksichtigt).

Diese Gerade beschreibt also die Bindungslängenabhängigkeit von $^3J_{\text{C}_3\text{H}_3\text{H}}$ für Siebenringfragmente mit normalen Bindungswinkeln von $\theta \approx \theta' \approx 115.7 \pm 1^\circ$. Die übrigen Punkte in Abb. 1 genügen dieser Bedingung nicht und liegen meist oberhalb der Geraden, da die Winkel kleiner als 115.7° sind. Das gilt z.B. für die Punkte 6, 8, 14 und 20, die eine Abschätzung des Bindungswinkelseinflusses, bezogen auf die Abweichung eines der beiden Winkel, von

$$\Delta^3J_{\text{C}_3\text{H}_3\text{H}} \approx 0.4 \times \Delta\theta \quad (4)$$

gestatten.

Dieser Einfluss dürfte auch für die sehr viel kleineren $^3J_{\text{C}_3\text{H}_3\text{H}}$ -Werte in Fünfringen ($\theta \approx \theta' \approx 125^\circ$) sowie im umgekehrten Sinne für die vicinalen $^{13}\text{C}_3\text{H}_3\text{H}$ -Kopplungen der zur Ringverknüpfung α -ständigen Methylgruppen verantwortlich sein, deren Bindungswinkel infolge sterischer Wechselwirkung mit einem *peri*-H-Atom verringert sind. Der drastischste sterische Einfluss wurde bei der 5-Ring-Methylgruppe in II beobachtet, die statt des normalen Wertes von 2.2 Hz eine um die Hälfte grössere Kopplungsaufspaltung von 3.3 Hz aufweist, offenbar bedingt durch die Wechselwirkung mit der 8-Methylgruppe, die sich auch in einer Tieffeldverschiebung der ^{13}C -Signale von 1-CH_3 und 8-CH_3 ausdrückt (δ -Effekt).¹⁹



Kürzlich wurden von Vögeli und v. Philipsborn im Rahmen von Untersuchungen der $^{13}\text{C}_3\text{H}_3\text{H}$ -Kopplungen in substituierten Alkenen Ergebnisse über den Zusammenhang von vicinalen Methyl- $^{13}\text{C}_3\text{H}_3\text{H}$ -Kopplungen und dem π -Bindungsgrad mitgeteilt, die auch auf 1,2,3,5-Tetramethylbenzol sowie auf 1- und 2-Methylnaphthalin übertragbar sind.¹⁹ Die Daten lassen darauf schliessen, dass in den untersuchten offenkettigen und Sechsringsystemen die Variationsbreite der HCC-Bindungswinkel offenbar gering ist und damit hier allein der Bindungslängeneinfluss auf $^3J_{\text{C}_3\text{H}_3\text{H}}$ zur Wirkung kommt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren (Methylbereich) der untersuchten Verbindungen wurden mit der PFT-Technik unter Ausnutzung des NOE mittels "gated decoupling" bei 25.16 MHz mit einem Spektrometer Varian XL-100 in Deuteriochloroform aufgenommen, wobei die Deuteriumresonanz des Lösungsmittels zur Feld/Frequenzstabilisierung diente. Die digitale Auflösung betrug 0.25 Hz/Punkt.

Die untersuchten Verbindungen sind mit Ausnahme von 2c sämtlich bekannt und wurden nach Hafner *et al.* synthetisiert (Methylazulene vgl. l.c. 9). 2b, 2d, 2h: l.c. 20; 2e: l.c. 21; 2f, 3b: l.c. 22; 2g: l.c. 23; 2i: aus 4,6,8-Trimethylazulen und 4-Diäthylamino-3-penten-2-on analog der Synthese von 2f, vgl. Fussnote [9] in l.c. 24; 4b: l.c. 25; 4c: l.c. 26; 5b: l.c. 27.

Darstellung des 4-Methylaceptylens 2c

Zu einer Lösung von 4.2 g (0.03 mol) 4-Methylazulen in 50 ml abs. Äther werden bei -20°C unter Reinststickstoff und Rühren

50 ml einer 0.65 m ätherischen Lösung von [N-Methyl-anilin]-natrium eingetroppt. Danach wird kurz auf Raumtemp. erwärmt, wobei das thermolabile Natrium-[4-methyl-azuleniat] ausfällt. Nach Zugabe von 50 ml abs. Tetrahydrofuran wird auf 0°C abgekühlt und 6.4 g (0.03 mol) 2-Methyl-3-dimethyl-amino-prop-2-en-dimethyliminiumperchlorat portionsweise hinzugefügt. Man rührt 12 h nach, versetzt mit 200 ml Chinolin und erhitzt so lange zum Sieden, bis kein Dimethylamin mehr entweicht (ca. 15 Min). Nach dem Abkühlen wird das Chinolin mit 2N H_2SO_4 ausgewaschen. Anschliessend wäscht man mit Wasser säurefrei, trocknet über Na_2SO_4 und chromatographiert den vom Lösungsmittel befreiten Rückstand an Al_2O_3 (basisch, Aktiv-Stufe III) mit Hexan/Äther (7:3). Dabei lassen sich zwei englaufende Zonen eluieren: die vorweg laufende, blauviolette Zone liefert 1.0 g eingesetztes 4-Methylazulen zurück. Aus der nachfolgenden braungrünen Zone erhält man nach erneuter Chromatographie an Al_2O_3 (neutral, Aktiv-Stufe I) mit Hexan/Äther (7:1) 1.5 g (44% bez. auf umgesetztes 4-Methylazulen) als braunrote Nadeln vom Schmp. 38°C (aus Hexan). $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ (192.25) Ber.: C, 93.71; H, 6.29; Gef.: C, 93.90; H, 6.24.

Danksagung—Herrn Prof. Dr. K. Hafner und seinen Mitarbeitern danken wir für ihre Unterstützung bei den synthetischen Arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

Anmerkung bei der Korrektur. Nach Einsendung unseres Manuskripts erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit (H. Günther, persönliche Mitteilung), in der über die $^3J_{\text{H}_3\text{H}}/P_{\mu,\nu}$ -Korrelation in 7-Ring- π -Systemen berichtet wird. Die Arbeit ist inzwischen veröffentlicht: H. Günther, H. Schmickler, M.-E. Günther und D. Cremer, *Org. Magn. Resonance* 9, 420 (1977).

LITERATUR

- S. Braun, G. Frey und M. Bachmann, *Org. Magn. Resonance* 7, 194 (1975).
- M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2870 (1963).
- H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973); L. M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2nd Edn, Pergamon, Oxford (1969).
- J. L. Marshall, D. E. Müller, S. A. Conn, R. Seiwel und A. M. Ihrig, *Accounts Chem. Res.* 7, 333 (1974).
- D. F. Ewing, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, (Ed. E. F. Mooney), Vol. 6A. Academic Press, London (1975).
- A. DasGupta und N. K. DasGupta, *Can. J. Chem.* 52, 155 (1974).
- H. J. Lindner, *Tetrahedron* 30, 1127 (1974); und darin zitierte Arbeiten.
- H. J. Lindner und B. v. Gross, persönliche Mitteilung.
- S. Braun und J. Kinkeldel, *Tetrahedron* 33, 1827 (1977).
- K. G. R. Pachler, *J. Magn. Res.* 7, 442 (1970).
- G. J. Karabatsos, J. D. Graham und F. M. Vane, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 37 (1962).
- D. E. Jung, *Tetrahedron* 25, 129 (1969).
- C. Jutz und E. Schweiger, *Synthesis* 193 (1974).
- K. Müllen und H. Reel, *Helv. Chim. Acta* 56, 363 (1973).
- J. B. Pawliczek und H. Günther, *Tetrahedron* 26, 1755 (1970).
- D. J. Bertelli und P. Crews, *Ibid.* 26, 4717 (1970).
- F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2967 (1967).
- S. H. Grover, J. P. Guithrie, J. B. Stothers und C. T. Tan, *J. Magn. Res.* 10, 227 (1973).
- V. Vögeli und W. von Philipsborn, *Org. Magn. Resonance* 7, 617 (1975).
- K. Hafner und G. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 672, 194 (1964).
- H. Diehl, Dissertation TH Darmstadt (1976).
- K. Hafner und J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 624, 37 (1959).
- K. Hafner, H. Pelster und J. Schneider, *Ibid.* 650, 62 (1961).
- K. Hafner, G. Hafner-Schneider und F. Bauer, *Angew. Chem.* 80, 801 (1968).
- K. Hafner, R. Fleischer und K. Fritz, *Ibid.* 77, 42 (1965).
- K. Hafner und H. D. Diesel, persönliche Mitteilung.
- K. Hafner und W. Wasse, persönliche Mitteilung.