

# <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptanen, Tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octanen und Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-enen. Ungewöhnliche δ- und γ-Substituenteneffekte

Manfred Christl\* und Wolfgang Buchner

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

Carbon-13 NMR spectroscopic data of eleven tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptanes, two tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octanes and twelve tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-enes are reported. In the tetracycloheptanes, halogens located at the 7-position cause large δ substituent effects. *endo*-Halogens shift the C-4 signal to lower field by about 6 ppm, while *exo*-halogens produce upfield shifts of the C-3 signal, which are dependent on the nature of the halogen and reach a maximum of 9.1 ppm in the case of fluorine. An orbital model is proposed to explain the δ upfield shifts. The compounds containing fluorine reveal a connection between the δ substituent effects and the corresponding <sup>13</sup>C—<sup>19</sup>F coupling constants. Substituents in the 5 position of tricycloheptenes are γ-substituents of C-1, C-3 and C-7 and produce downfield shifts of the absorptions of these nuclei. Their dependence on the nature of the substituent follows approximately those in 1-substituted adamantanes; in the case of C-7, however, their magnitude by far exceeds the adamantane values, bromine (15.5 ppm) being most effective.

<sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten von elf Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptanen, zwei Tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octanen und zwölf Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-enen werden mitgeteilt. In den Tetracycloheptanen üben 7-ständige Halogene große δ-Substituenteneffekte aus, die im *endo*-Fall das C-4-Signal um ca. 6 ppm nach tieferem Feld rücken und im *exo*-Fall am C-3-Signal von der Natur des Halogens abhängige Hochfeldverschiebungen hervorrufen, wobei Fluor mit 9,1 ppm das Maximum erreicht. Ein Orbitalmodell zur Deutung der Hochfeld-δ-Effekte wird vorgeschlagen. Die fluorhaltigen Verbindungen enthüllen einen Zusammenhang zwischen den Substituenteneffekten und den zugehörigen <sup>13</sup>C—<sup>19</sup>F-Kopplungskonstanten. 5-Substituenten in Tricycloheptenen sind γ-Substituenten von C-1, C-3 und C-7 und verschieben die Absorptionen dieser Kerne nach tieferem Feld. Die Substituentenabhängigkeit der Effekte folgt etwa jener in 1-substituierten Adamantanen, ihre Größe übersteigt aber im Fall von C-7 die Adamantanwerte um ein Mehrfaches, wobei sich Brom mit 15,5 ppm als Spitzenreiter profiliert.

Zur Strukturermittlung von Verbindungen mit dem Bicyclo[1.1.0]butangerüst eignet sich die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie in besonderem Maß, da die Brückenkopfkohlenstoffe recht charakteristische chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten aufweisen.<sup>1</sup> Mit dieser Methode haben wir jetzt eine Reihe *endo*,*endo'*-überbrückter Bicyclobutane untersucht, nämlich die kürzlich dargestellten Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptane 1–11,<sup>2</sup> Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-ene 19–30<sup>3</sup> und die beiden Tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octane 17 und 18. Dabei zeichneten sich Substituenteneinflüsse auf die chemischen Verschiebungen ab, die bezüglich ihres Vorzeichens und ihrer Größe nicht in die geläufigen Schemata eingeordnet werden können. Die Bedeutung empirisch bestimmter Substituenteneffekte beruht auf der Möglichkeit von Voraussagen hinsichtlich der Eigenschaften eines Derivats. Trotz der weit verbreiteten Anwendung von Substituenteneffekten bei

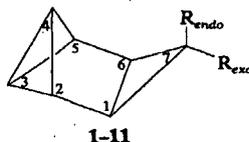
der Interpretation von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ist ein profundes Verständnis nicht in Sicht, woraus die Forderung nach der gezielten Sammlung weiterer Daten resultierte.<sup>4</sup> Die daran geknüpfte Bedingung, es müsse sich um starre Systeme mit wohldefinierter Geometrie handeln,<sup>4</sup> ist bei den vorliegenden Modellen voll erfüllt.

## A. Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptane

**Zuordnung und <sup>13</sup>C—H-Kopplungskonstanten.** In der Tabelle 1 sind die aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erhaltenen Daten der Tetracycloheptane 1–11 zusammengestellt. C-3, C-4 und C-7 im Grundkörper 1 unterscheiden sich aufgrund der halben Intensität ihrer Banden von C-1,-6 und C-2,-5. C-7 ist durch die 157 und 162 Hz-Kopplungen mit seinen beiden Protonen charakterisiert, während sich C-3 und C-4 als Bicyclobutan-Brückenkopfkohlenstoffe durch besonders große direkte <sup>13</sup>C—H-Kopplungskonstanten von 209 bzw. 215 Hz auszeichnen. Die Zuordnung von C-2,-5 zum Signal bei 38.4 ppm leitet sich aus der

\* Author to whom correspondence should be addressed.

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte in ppm, bezogen auf TMS),  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstanten (absolute Werte in Hz, in runden Klammern über eine Bindung vermittelte Kopplungen) und  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten (absolute Werte in Hz, in eckigen Klammern) von Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]-heptanen in Deuteriochloroform



1-11

Nr	R <sub>endo</sub>	R <sub>exo</sub>	C-1,-6	C-2,-5	C-3	C-4	C-7	<sup>2</sup> J(C-3,H-4)
1 <sup>a</sup>	H	H	17,3 (171)	38,4 (166)	22,1 (209)	-4,0 (215)	17,6 (endo 162) (exo 157)	4,1 <sup>b</sup>
2	F	H	27,4 (168,2) [14,0]	30,0 (168,8) [2,9]	23,6 (211,8) [1,5]	1,4 (219,4) [5,1]	87,2 (188,6) [244,1]	c <sup>d</sup>
3	Cl	H	26,8 (173)	32,6 (167)	23,8 (214,0)	2,6 (224,0)	53,1 (181,3)	°
4	H	F	21,7 (170)	34,6 (166,6)	13,0 (214)	-4,5 (216,6)	77,5 (200,6) [222,1]	3,7
5	H	Cl	27,1 (175,0)	36,7 (170)	17,3 (214,0)	-3,4 (220,0)	37,0 (195)	3,7
6	H	Br	27,2 (175,8)	37,2 (169,1)	18,0 (213,3)	-3,5 (218,4)	24,1 (194,4)	3,7
7	F	F	30,9 (171)	31,6 (171)	20,6 (215)	0,7 (221)	118,5 —	2,5
	endo		[13,2]	°	°	[4,4]	[314,0]	
	exo		[8,1]	°	[10,3]	°	[281,7]	
8	F	Cl	38,9 (175,5) [13,2]	32,2 (171) [1,5]	22,5 (216) °	2,2 (222) [5,9]	99,7 — [319,9]	3,5
9	Cl	F	32,0 (171) [7,4]	33,8 (171) °	20,2 (215) [6,6]	1,4 (224) °	103,5 — [280,0]	3,5
10	Cl	Cl	37,9 (176,2)	34,8 (172,0)	22,5 (216,6)	3,2 (223,6)	71,1 —	3,3 <sup>e</sup>
11	Br	Br	37,7 (178)	36,6 (171,6)	21,4 (216,9)	2,3 (223,2)	41,9 —	3,7

<sup>a</sup> Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Im Spektrum von 2 veranlaßte der Solvenswechsel von CDCl<sub>3</sub> nach C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> Veränderungen der chemischen Verschiebungen um maximal 0,6 ppm nach tieferem Feld.

<sup>b</sup> <sup>4</sup>J(C-3, exo-H-7) = 4,1 Hz, <sup>4</sup>J(C-7, H-3) = 4,2 Hz.

<sup>c</sup> Nicht aufgelöst.

<sup>d</sup> <sup>2</sup>J(C-7, H-1) = <sup>4</sup>J(C-7, H-3) = <sup>4</sup>J(C-7, H-4) = 2,2 Hz.

<sup>e</sup> <sup>2</sup>J(C-4, H-3) = <sup>2</sup>J(C-4, H-2) = 4,9 Hz, <sup>3</sup>J(C-4, H-1) = 2,0 Hz, <sup>2</sup>J(C-7, H-1) = <sup>4</sup>J(C-7, H-4) = 2,9 Hz,

<sup>4</sup>J(C-7, H-3) = 5,8 Hz.

vergleichbar lokalisierten Absorption von C-2,-4 in Bicyclo[1.1.0]butan ab, und die Bande von C-1,-6 bei 17,3 ppm fällt in den Absorptionsbereich von Cyclopropankohlenstoffen.<sup>1</sup>

Bei den 7-Halogen- und 7,7-Dihalogen-tetracycloheptanen 2-11 führen die gleichen Hilfsmittel nicht zur vollständigen Charakterisierung aller Banden. Durch die Substituenteneffekte der Halogenatome rücken die Signale von C-1,-6 und C-2,-5 zu nahe zusammen—in 8, 10 und 11 absorbieren C-1,-6 sogar bei tieferem Feld als C-2,-5—als daß die Differenz der chemischen Verschiebungen als Unterscheidungskriterium dienen könnte. Auch die direkten  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstanten helfen nicht weiter, da sie für beide Kohlenstofftypen praktisch gleich groß sind. Die sehr reichhaltige Informationsquelle der long-range- $^{13}\text{C}$ -H-Wechselwirkungen, die in den voll protonengekoppelten Spektren enthalten sind,

bringt die Lösung. Zwar kann die Feinstruktur der C-1,-6- und C-2,-5-Signale wegen der Entartung von H-1,-6 sowie H-2,-5 nicht nach erster Ordnung behandelt werden, jedoch läßt sie sich als charakteristischer Fingerabdruck benutzen. Im Spektrum von 1 (vgl. Abb. 2 in Lit. 1) erkennt man an den beiden Ästen des C-2,-5-Signals ein Doppelmultipllett mit einer großen Aufspaltung von ca. 13 Hz. Diese Form tritt auch bei 2 (Abb. 1), 3-6 und 8-11 auf, wobei gleichmäßig eine Dublettaufspaltung von ca. 14 Hz erscheint; nur bei 7 kann sie wegen Signalüberlappungen nicht ermittelt werden. Die C-1,-6-Banden dagegen bestehen, wie bei 1 erkennbar,<sup>1</sup> in allen Fällen aus einem feinstrukturierten Multipllett, das keine größere, auch nur 10 Hz erreichende Aufspaltung erkennen läßt, es sei denn, sie stammt wie bei 2 (Abb. 1), 7 und 8 von der Kopplung zum Fluor.

Wenn auch gegenüber 1 geringer, so bleibt doch

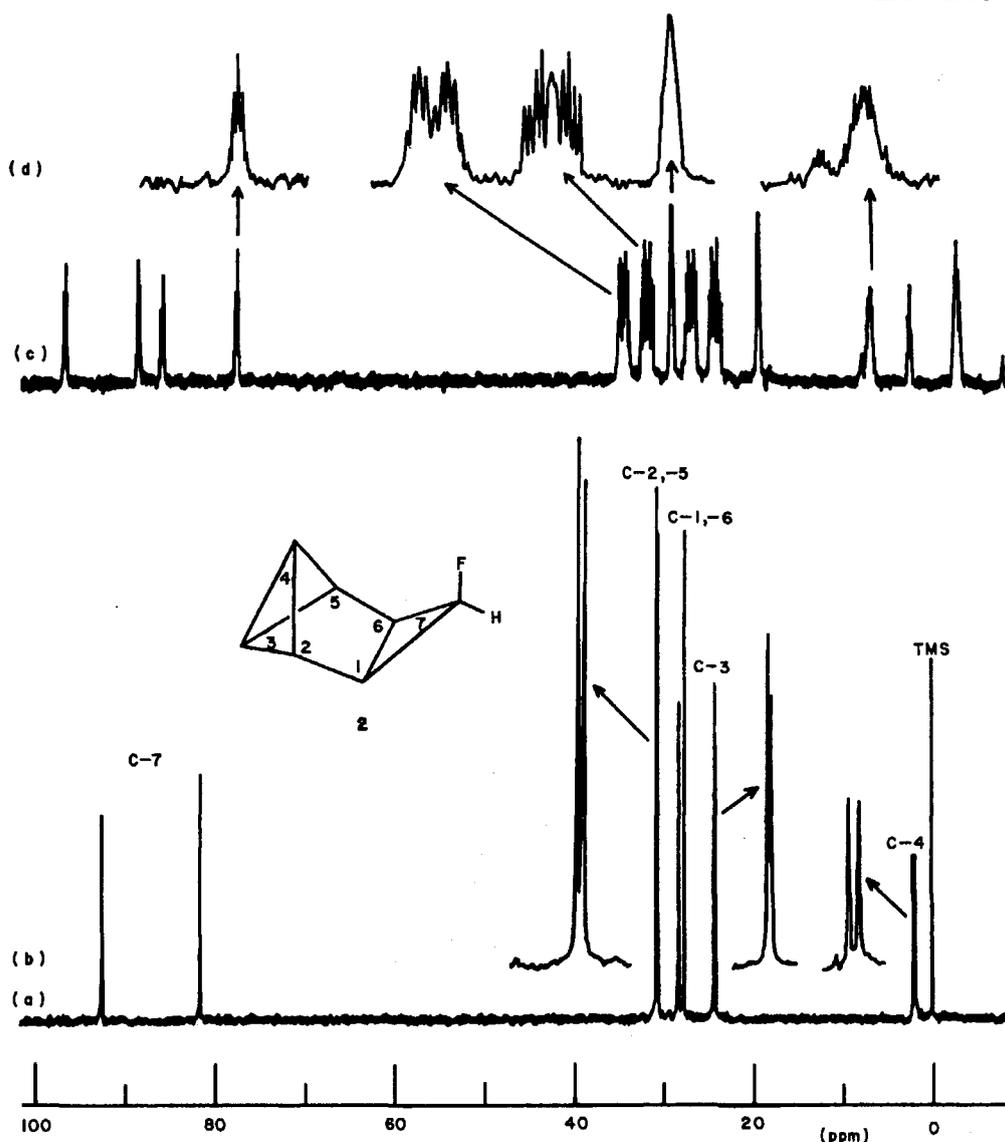


Abbildung 1. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 7-*endo*-Fluortetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (2) bei 22,64 MHz in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: (a) Breitbandentkoppelt; (b) auf das Fünffache gedehnte Ausschnitte aus (a); (c) protonengekoppelt; (d) auf das Fünffache gedehnte Ausschnitte aus (c).

überall die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen von C-3 und C-4 groß genug, um die eindeutige Zuordnung—die Absorption von C-3 erscheint immer bei tieferem Feld—zu gewährleisten. Die C-7-Banden geben sich in 7–11 am Fehlen der direkten <sup>13</sup>C—H-Kopplung zu erkennen und in 2–6 durch deren im Vergleich zu 1 beträchtlich angewachsenen Größe von 181,3 bis 200,6 Hz, bekanntlich eine Folge der hohen Elektronegativität von Halogensubstituenten.<sup>5a</sup> Wohl aus dem gleichen Grund sind mit wenigen Ausnahmen auch die anderen direkten <sup>13</sup>C—H-Kopplungen in 2–11 größer als in 1. Dies trifft auch für die relativ entfernten C-3 und C-4 zu; C-4 weist immer den etwas größeren Wert auf, der in einigen Fällen mit über 220 Hz in den Bereich der Cyclopropene<sup>5b</sup> gelangt.

Einige long-range-<sup>13</sup>C—H-Kopplungskonstanten können zugeordnet werden. Immer zeigt die Bande

von C-3 die wenigste Feinstruktur, die, wenn überhaupt aufgelöst, in einem Dublett und bei 1 in einem Triplet<sup>1</sup> besteht. Diese Aufspaltung kann bei 7–11 nur von H-4 als einzigem Einzelproton herrühren, während in 1 vermutlich noch *exo*-H-7 wegen der günstigen Zickzack-Bindungsanordnung<sup>6a</sup> mit der gleich großen Kopplungskonstante wechselwirkt. Von diesem Vorzug scheint in 1 und 10—in letzterem Falle gelang die beste Auflösung—die Kopplung von C-7 mit H-3 zu profitieren. Dagegen sollte man für die 2,9 Hz-Kopplung von C-7 mit H-4 in 10 eine direkte Wechselwirkung durch den Raum in Betracht ziehen, wie dies schon bei der H-4, *endo*-H-7 und H-4,F-7-Kopplung in 1 bzw. 2 geschehen ist.<sup>2</sup> Im einzelnen wurden die in der letzten Spalte und in den Fußnoten der Tabelle 1 angegebenen Fernkopplungen bestimmt.

<sup>13</sup>C—<sup>19</sup>F-Kopplungskonstanten. Die fünf fluorhaltigen

Tetracycloheptane **2**, **4** und **7-9** liefern mit ihren  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplungen zusätzliche interessante Daten, die in Tabelle 1 in eckigen Klammern stehen. *7-endo*- und *7-exo*-ständige Fluoratome verhalten sich konsistent unterschiedlich. Die eindeutige Zuordnung wird durch die chemische Reaktionsfähigkeit der Isomeren **8** und **9** ermöglicht. Während **9** beim Erhitzen umlagert, bleibt **8** stabil, kann deshalb isomerenfrei isoliert werden und erlaubt die Darstellung des reinen *7-endo*-Fluortetracycloheptans **2**.<sup>2,3</sup> In den Paaren **2**, **4** und **8**, **9**—die insgesamt größeren Werte in **8** und **9** werden durch die Elektronegativität der 7-ständigen Chloratome verursacht<sup>5a</sup>—zeigt *endo*-F-**7** mit 244,1 bzw. 319,9 Hz jeweils die größere Kopplung zu C-7, wobei die Unterschiede mit 22,0 bzw. 39,9 Hz recht deutlich ausfallen. Diese Erfahrung gestattet, in **7** die 314,0 Hz-Kopplung dem *endo*-F und den 281,7 Hz-Wert dem *exo*-F zuzuweisen.

In Prozenten ausgedrückt, sind die Unterschiede bei den geminalen Kopplungen der Fluorkerne zu C-1,-6 noch größer. *endo*-Fluor zeigt in **2** und **8** 14,0 bzw. 13,2 Hz, während *exo*-Fluor in **4** und **9** nur auf 8,1 bzw. 7,4 Hz kommt. Analog gehören wohl die 13,2 und 8,1 Hz in **7** zum *endo*- bzw. *exo*-F. Die vicinalen Kopplungen zu C-2,-5 sind mit maximal 2,9 Hz recht klein und, wie am Paar **2**, **4** ersichtlich, auch weniger unterschiedlich. Daraus resultiert für die fluorhaltigen Tetracycloheptane ein sicheres Zuordnungskriterium für C-1,-6 und C-2,-5, welches die schon besprochene Feinstrukturcharakteristik bestätigt.

Die  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten von C-3 und C-4, durch vier  $\sigma$ -Bindungen von F-7 getrennt, weisen die stärkste Abhängigkeit von der Orientierung der C-7—F-7-Bindung auf. *endo*-F wechselwirkt praktisch nur mit C-4, wobei Werte von 5,9, 5,1 und 4,4 Hz gemessen wurden. Die Zuordnung in **7** beruht wieder auf der Erfahrung mit den Paaren **2**, **4** und **8**, **9**. Mit Ausnahme der 1,5 Hz-Kopplung in **2** war keine Wechselwirkung zwischen *endo*-F und C-3 beobachtbar. Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse bei *exo*-F, wo die Kopplungen zu C-3 die Werte 6,6 und 10,3 Hz besitzen, während jene zu C-4 unter dem Auflösungsvermögen ( $\approx 1$  Hz) bleiben. Wahrscheinlich kommt die Kopplung zwischen *endo*-F und C-4 durch den Raum zustande,<sup>6b</sup> etwa durch direkte, wegen der sterischen Gegebenheiten sich anbietende Überlappung geeigneter Orbitale der betroffenen Zentren. Ein solches Modell wurde kürzlich zur Deutung von  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplungen ähnlichen Typs vorgeschlagen.<sup>7</sup> Dagegen dürfte  $J(\text{exo-F}, \text{C-3})$  über die Bindungen vermittelt werden, die einen idealen doppelten Zickzackweg<sup>6a</sup> konstituieren. Im Einklang mit diesen Vorstellungen bleiben  $J(\text{exo-F}, \text{C-4})$  und  $J(\text{endo-F}, \text{C-3})$  klein, weil keine der beiden Bedingungen erfüllt ist.

Vor kurzem veröffentlichten japanische Autoren<sup>8</sup> die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren *7*-substituierter Norcarane, unter denen sich auch die **2**, **4**, **8** und **9** analogen Derivate befinden. Ein Unterschied zwischen *exo*- und *endo*-F hinsichtlich der Kopplung zu C-1,-6 tritt praktisch nicht auf und ist bezüglich der Kopplung zu C-7 in zwei von drei Fällen in geringem Maß vorhanden, wobei ebenfalls *endo*-F den größeren Wert aufweist. Aufgrund unserer Befunde mit  $^3J(\text{CF})$  und  $^4J(\text{CF})$

müssen die Zuordnungen der entsprechenden Werte in den Norcaranen, bei denen man die kleinste Kopplung jeweils C-3,-4 zuschrieb, als unsicher gelten.

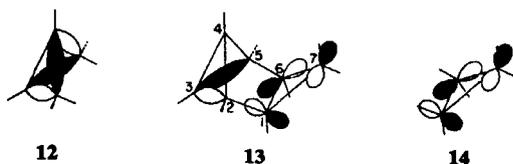
**Substituenteneffekte.** Tabelle 2 faßt die Substituenteneffekte *7*-ständiger Halogenatome in Tetracycloheptanen zusammen. Sie wurden so gewonnen, daß man von den chemischen Verschiebungen einer Halogenverbindung die entsprechenden Werte jenes Derivats subtrahiert, das in der betrachteten *7*-Position einen Wasserstoff statt des Halogens trägt, während sich der Substituent der anderen *7*-Position nicht ändert. In Tabelle 2 sind die zur Berechnung herangezogenen Verbindungspaare angegeben.

Die für einen gesättigten Kohlenwasserstoff außerordentlich große Differenz von 26,1 ppm zwischen den Absorptionen der nur bezüglich der Orientierung zum 1,6-anellierten Cyclopropanring unterschiedlichen Kohlenstoffe C-3 und C-4 in **1** läßt sich in zwei Anteile zerlegen. Auf das *syn*-ständige C-4 übt die  $7\text{-CH}_2$ -Gruppe einen normalen  $\gamma$ -Effekt<sup>5c</sup> aus, der zu einer 6,4 ppm-Hochfeldverschiebung relativ zum Wert jenes Kohlenwasserstoffs führt, der den Cyclopropanring nicht besitzt. Andererseits ist der 22,1 ppm-Wert von C-3 das Resultat einer 19,7 ppm-Tiefeldverschiebung aufgrund der Elektronenakzeptorwirkung des *anti*-ständigen Cyclopropanrings,<sup>1</sup> formal ebenfalls ein  $\gamma$ -Effekt. Der richtungsspezifische Elektronenentzug an C-3 kommt durch die Wechselwirkung des unbesetzten Cyclopropan-Walsh-Orbitals **14** mit dem zweitobersten besetzten Orbital **12** des Bicyclobutansystems zustande, das praktisch vollständig in den vier peripheren Bicyclobutan-CC-Bindungen lokalisiert ist.<sup>9</sup> Wie Formel **13** zeigt, hat von **12** nur jene Hälfte Bedeutung, deren Teile parallel zu den Orbitalkomponenten an C-1 und C-6 stehen. Die übereinstimmende Symmetrie läßt die wirkungsvolle Überlappung vom  $\pi$ -Typ zu, so daß Elektronen aus den Bindungen C-2—C-3 und C-3—C-5 in das unbesetzte Cyclopropanorbital abfließen. Weil die Bindungen C-2—C-4 und C-4—C-5 nahezu senkrecht zu den Walshorbitalkomponenten stehen, bleibt die Elektronendichte an C-4 unbehelligt.

Aus der Tabelle 1 folgt unmittelbar, daß die 26,1 ppm-Differenz in **1** von keinem der zehn Halogenderivate erreicht wird, daß also erhebliche

Tabelle 2. Substituenteneffekte *7*-ständiger Halogene in Tetracycloheptanen (in ppm)

7-Substituent (Verbindungspaar)	$\alpha$ -Effekt C-7	$\beta$ -Effekt C-1,-6	$\gamma$ -Effekt C-2,-5	$\delta$ -Effekt C-3	C-4	
<i>endo</i> -F	(2-1)	69,6	10,1	-8,4	1,5	5,4
	(7-4)	41,0	9,2	-3,0	7,6	5,2
	(8-5)	62,7	9,8	-4,5	5,2	5,6
<i>endo</i> -Cl	(3-1)	35,5	9,5	-5,8	1,7	6,6
	(9-4)	26,0	10,2	-0,8	7,2	5,9
	(10-5)	34,1	10,8	-1,9	5,2	6,6
<i>endo</i> -Br	(11-6)	17,8	10,5	-0,6	3,4	5,8
<i>exo</i> -F	(4-1)	59,9	4,4	-3,8	-9,1	-0,5
	(7-2)	31,3	3,5	1,6	-3,0	-0,7
	(9-3)	50,4	5,2	1,2	-3,6	-1,2
<i>exo</i> -Cl	(5-1)	19,4	9,8	-1,7	-4,8	0,6
	(8-2)	12,5	9,5	2,2	-1,1	0,8
	(10-3)	18,0	11,1	2,2	-1,3	0,6
<i>exo</i> -Br	(6-1)	6,5	9,9	-1,2	-4,1	0,5



$\delta$ -Effekte der 7-Halogensubstituenten am Werk sind. Die Monohalogenverbindungen offenbaren zunächst, daß ein 7-*endo*-Halogen (Verbindungspaare 2-1, 3-1) die Absorption von C-4 um rund 6 ppm nach tieferem Feld verschiebt, während sich jene von C-3 nur wenig ändert. Dagegen übt ein 7-*exo*-Halogen (Verbindungspaare 4-1, 5-1, 6-1) praktisch keinen Einfluß auf das C-4-Signal aus, aber das C-3-Signal wird um 4,1 bis 9,1 ppm nach höherem Feld gerückt. Von  $\delta$ -Substituenten herrührende Hochfeldeffekte dieser Größenordnung wurden bisher nicht beobachtet.

Wie kann nun ein 7-*exo*-Halogen eine so große Hochfeldverschiebung an C-3 hervorrufen, wo doch normalerweise  $\delta$ -Substituenteneffekte einen Wert von  $\pm 1$  ppm nur selten übersteigen?<sup>10a</sup> Aufgrund der sterischen Verhältnisse scheidet ein direkter räumlicher Kontakt der betroffenen Gruppen aus, der bei normalen  $\gamma$ -Effekten als Ursache der Hochfeldverschiebung<sup>5c,11</sup> angesehen wurde. Um eine Deutung zu versuchen, sei auf das Orbitalmodell 13 zurückgegriffen. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen 12 und 14 ist eine Funktion ihres Energieunterschiedes, wobei 14 als unbesetztes Orbital den höheren Energiewert besitzt. Ein *exo*-Halogensubstituent an C-7 in 13 wechselwirkt nun gemäß Abb. 2 mit dem unbesetzten Walsh-Orbital 14 so, daß eine Stabilisierung als Folge der Absenkung des neuen besetzten Orbitals im Vergleich zum isolierten *n*-Orbital des Halogens eintreten sollte. Weil aber das neue unbesetzte Orbital energetisch höher liegen sollte als 14, folgt sofort eine Abschwächung der durch 13 symbolisierten Wechselwirkung relativ zum unsubstituierten 1. Der Elektronenentzug von C-3 sollte in 7-*exo*-Halogen-tetracycloheptanen also geringer sein als in 1. Diese Vorstellung erklärt auch die Abnahme des  $\delta$ -Substituenteneffekts beim Übergang von Fluor (-9,1 ppm) zum Chlor (-4,8 ppm) und Brom (-4,1 ppm), da bekanntlich mit zunehmendem Radius eines Atoms seine Fähigkeit zu Orbitalwechselwirkungen vom  $\pi$ -Typ beträchtlich abnimmt.

In der Terminologie der Mesomerielehre könnte man von einer mesomeren Elektronendichteerhöhung an C-3 durch 7-*exo*-Halogene sprechen. Es drängt sich dann der Vergleich mit den Halogenbenzolen 15 auf, deren *para*-Kohlenstoffe durch Beteiligung der Grenzformeln 16 höhere Elektronendichten und

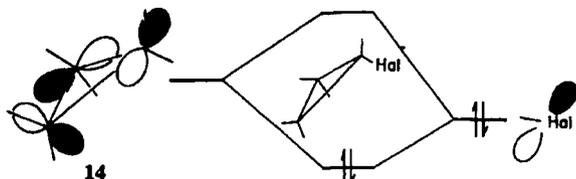


Abbildung 2. Wechselwirkung des unbesetzten Walsh-Orbitals 14 mit dem *n*-Orbital eines Halogensubstituenten.

damit Absorptionen bei höherem Feld aufweisen als die Kohlenstoffe im Benzol. Tatsächlich werden die  $\delta$ -Effekte der Halogene durch die  $\pi$ -Systeme in 15 erheblich weniger gut übertragen als durch das reine  $\sigma$ -Gerüst der Tetracycloheptane.

Hal	$\delta_{C-4} - \delta_{Benzol}(\text{ppm})^{10b}$
F	-4,4
Cl	-2,0
Br	-1,0

15

16

Obwohl das voranstehende Orbitalmodell und die Analogie mit den Halogenbenzolen im Prinzip den  $\delta$ -Effekt auf C-3 zu erklären scheint, ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten, da 7-*endo*-Halogene genau zur gleichen Wechselwirkung mit dem Cyclopropan-Walsh-Orbital 14 gemäß Abb. 2 befähigt sein sollten, aber gänzlich andere  $\delta$ -Substituenteneffekte ausüben. Andererseits ergibt sich eine interessante Parallelität mit den <sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F-Kopplungskonstanten. Den starken  $\delta$ -Wechselwirkungen 7-*endo*-Halogen-C-4 und 7-*exo*-Halogen-C-3 entsprechen große Kopplungskonstanten <sup>4</sup>J(*endo*-F,C-4) bzw. <sup>4</sup>J(*exo*-F,C-3). Die ideale Zickzack-Formation der Bindungen zwischen den betroffenen Kernen, die im letzteren Fall für die Größe der Kopplungskonstante verantwortlich zu machen ist, könnte auch den Substituenteneffekten von 7-*exo*-Halogen auf C-3 förderlich sein. Die Bindungen zwischen 7-*endo*-Halogen und C-3 dagegen weisen eine *E*-Konfiguration auf. Zahlreiche Beispiele dafür, daß nicht nur Kernwechselwirkungen, sondern auch elektronische, durch im Zickzack angeordnete Bindungen besser übermittelt werden als durch *E*-konfigurierte, sammelte kürzlich Bingham.<sup>12</sup>

Tabelle 2 zeigt anhand der Verbindungspaare 7-2, 9-3, 8-2 und 10-3, daß vorhandene *endo*-Halogene die Hochfeld- $\delta$ -Effekte von *exo*-Halogenen stark verkleinern. Anders ausgedrückt, und dies veranschaulichen die Verbindungspaare 7-4, 8-5, 9-4, 10-5 und 11-6, rufen *endo*-Halogene starke C-3-Resonanzverschiebungen nach tiefem Feld (bis 7,6 ppm!) hervor, wenn bereits ein *exo*-Halogen vorhanden ist. Bei Abwesenheit eines *exo*-Halogenen rufen *endo*-Fluor (2) und *endo*-Chlor (3) Tieffeld- $\delta$ -Effekte an C-3 von nur 1,5 bzw. 1,7 ppm hervor. Die zugehörigen Linien bei 23,6 bzw. 23,8 ppm sind die bei tiefstem Feld erscheinenden C-3-Absorptionen der Tabelle 1.

Die auf C-4 ausgeübten  $\delta$ -Einflüsse von 7-ständigen Halogenen zeigen ein einheitliches, praktisch nicht von der Natur des Halogens und auch nicht vom zweiten Substituenten an C-7 abhängiges Bild. Während *exo*-Halogene kaum nennenswerte Effekte hervorrufen, verschieben *endo*-Halogene, die ja in räumlichem Kontakt zur 4-CH-Gruppe, also *syn*-axial stehen, die C-4-Absorptionen um 5,2-6,6 ppm nach tieferem Feld. Einflüsse gleicher Richtung von einigen ppm, ausgelöst durch *syn*-axiale  $\delta$ -Substituenten, wurden wenige Male in cyclischen Molekülen registriert.<sup>13,14</sup> Das entgegengesetzte Vorzeichen im Vergleich zu  $\gamma$ -*gauche*-Effekten spricht gegen die sterische

Kompression als wichtigste Ursache dieser Substituenteneinflüsse.<sup>15</sup> Da der *syn*-axiale  $\delta$ -Substituent den Wasserstoff ersetzt, den man für die normale  $\gamma$ -Hochfeldverschiebung als notwendig erachtet,<sup>5,4,16</sup> wird auch vermutet, daß die  $\delta$ -*syn*-axiale Wechselwirkung sich nicht zur  $\gamma$ -*gauche*-Wechselwirkung addiert, sondern diese ersetzt.<sup>14,15</sup> Demgemäß wären in 7-*endo*-Halogen-tetracycloheptanen die C-4-Absorptionen mit der Bicyclobutan-Brückenkopfresonanz im Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (2,4 ppm<sup>1</sup>) zu vergleichen. Dabei bleiben dann tatsächlich nur noch geringe 'netto- $\delta$ -Effekte' von -1,7 bis 0,8 ppm übrig. Ladungsdichteberechnungen an Modellsystemen unterstreichen den wichtigen Einfluß der Bindungsanordnung zwischen den betreffenden Gruppen bei  $\gamma$ - und  $\delta$ -Wechselwirkungen.<sup>11</sup> Eine Abhängigkeit der  $\gamma$ -*gauche*-Effekte von Änderungen der Bindungswinkel wurde kürzlich postuliert.<sup>17</sup>

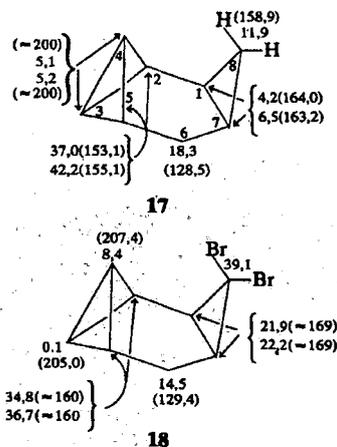
Die  $\gamma$ -Effekte 7-ständiger Halogene in den Tetracycloheptanen lassen sich aus den chemischen Verschiebungen von C-2,-5 ablesen. *endo*-Halogene stehen in einer  $\gamma$ -*gauche*-Beziehung, was einheitlich zu Hochfeldverschiebungen führt, deren Größe jedoch von der Natur des *endo*-Halogens und vom Typ des *exo*-Substituenten abhängt. Entgegen dem Substituentenraumbedarf wirkt Fluor stärker als Chlor oder Brom. Die Effekte fallen beachtlich groß aus (-8,4 und -5,8 ppm für Fluor bzw. Chlor), wenn die *exo*-Position ein Wasserstoff besetzt, sind aber im Fall eines *exo*-Halogens erheblich reduziert. Umgekehrt werden die  $\gamma$ -Wechselwirkungen von *exo*-Halogenen auch vom *endo*-Substituenten beeinflusst. Bei *endo*-Wasserstoff veranlassen *exo*-Fluor, -Chlor und -Brom Hochfeldverschiebungen von 3,8, 1,7 bzw. 1,2 ppm an der Resonanz von C-2,-5; die möglicherweise die gleiche Ursache haben, wie die gleichgerichteten  $\delta$ -Effekte auf C-3, nämlich die im Vergleich zu **1** erhöhte Elektronendichte an C-3 und C-2,-5 infolge der gemäß Abb. 2 eintretenden Abschwächung der durch **13** symbolisierten Wechselwirkung. Derartige  $\gamma$ -Hochfeldeffekte antiperiplanar angeordneter Heteroatome wurden schon beschrieben und als hyperkonjugative Übertragung von Elektronendichte auf den  $\gamma$ -Kohlenstoff gedeutet,<sup>18</sup> was mit dem oben diskutierten Modell Ähnlichkeit hat. Bei vorhandenem 7-*endo*-Halogen verursachen 7-*exo*-Halogene jedoch Tieffeldverschiebungen der C-2,-5-Absorption bis 2,2 ppm. Wahrscheinlich schlagen jetzt jene Tieffeldeffekte zu Buche, die im Abschnitt C ausführlich behandelt werden.

Die aus den chemischen Verschiebungen von C-1,-6 ablesbaren  $\beta$ -Substituenteneinflüsse zeigen einen praktisch konstanten Wert der üblichen Größe von ca. 10 ppm, lediglich 7-*exo*-F weicht beträchtlich nach kleineren Werten ab. Wie erwartet, sind die  $\alpha$ -Effekte nach der Elektronegativität der Halogene abgestuft. Ein vorhandenes zweites Halogen, besonders Fluor, reduziert generell die Wirkung des betrachteten Halogens; der größte Wert wird immer bei der Ersubstitution erzielt. Der Vergleich zusammenpassender Verbindungspaare in Tabelle 2 lehrt, daß *endo*-Halogene größere Wirkungen hervorrufen als die entsprechenden *exo*-Halogene.

Substituenteneffekte in 7-Halogen-norcaranen,<sup>8</sup> die

mit den Tetracycloheptanen die Kohlenstoffzahl sowie den Cyclopropanring gemeinsam haben, zeigen kaum eine Ähnlichkeit mit jenen in obigen Tetracycloheptanen; insbesondere treten keine signifikanten  $\delta$ -Effekte auf.

## B. Tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octane

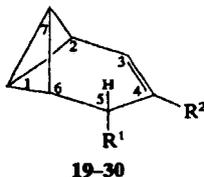


Die Formeln **17** und **18** geben die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen und  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstanten der Stammverbindung und des 8,8-Dibromderivats an, die Homologe von **1** bzw. **11** sind. Durch Einbau einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe zwischen Bicyclobutan- und Cyclopropanring geht die Spiegelebene als Symmetrieelement des Tetracycloheptansystems verloren. Die Orbitalwechselwirkung vom Typ **13** ist damit nicht mehr möglich, und die chemischen Verschiebungen von C-3 und C-4 unterscheiden sich in **17** nur noch um 0,1 ppm. Gegenüber C-1,-7 im Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (5,9 ppm<sup>1</sup>), dessen Kohlenstoffgerüst **17** enthält, übt der Cyclopropanring in **17** nur minimale Substituenteneffekte von -0,7 bzw. -0,8 ppm aus, welche den Werten -6,4 und 19,7 ppm in **1** gegenüberstehen. Unter den Substituenteneinflüssen der beiden Bromatome in **18** sind die an den Absorptionen von C-3 und C-4 ablesbaren  $\delta$ -Effekte mit ca. 3 und ca. -5 ppm besonders bemerkenswert. Die versuchsweise vorgenommene Zuordnung schreibt dem *endo*-Brom wie in **11** einen Tieffeldeinfluß auf C-4 zu, während für den Hochfeldeinfluß auf C-3 vielleicht der verbleibende Zickzackweg der Bindungen zwischen *exo*-Brom und C-3 verantwortlich ist.

## C. Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-ene

Die Tabelle 3 enthält  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von zwölf Tricycloheptenen. In der Stammverbindung **19** identifizieren sich C-1,-7 und C-5 an den  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungen von 206 bzw. 125 Hz.<sup>1</sup> Dagegen können C-2 und C-6 sowie C-3 und C-4 zunächst nicht unterschieden werden. Beim letzten Paar schaffen die Verbindungen **20-22** dadurch Abhilfe, daß der Halogensubstituent die Zuordnung der 4-Position eindeutig festlegt. Nun

**Tabelle 3.** <sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen (δ-Werte in ppm, bezogen auf TMS), direkte <sup>13</sup>C-H-Kopplungskonstanten (absolute Werte in Hz, in runden Klammern) und <sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F-Kopplungskonstanten (absolute Werte in Hz, in eckigen Klammern) von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-enen



Nr	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
19 <sup>a</sup>	H	H	2,4	33,5	128,7	120,5	22,3	36,4	2,4
			(206)	(157)	(160)	(163)	(125)	(155)	(206)
20 <sup>a</sup>	H	F	3,1	32,9	101,9	154,9	24,7	37,1	3,1
			[2,2]	[8,1]	[8,1]	[260]	[19,1]	[10,6]	[2,2]
21 <sup>b</sup>	H	Cl	3,0	34,5	124,8	125,5	30,5	37,0	3,0
			(209)	(160)	(163)	—	(130)	(160)	(209)
22 <sup>b</sup>	H	Br	3,0	35,2	129,1	115,1	32,4	37,5	3,0
			(209,6)	(166)	(164,7)	—	(130,9)	(157,3)	(209,6)
23 <sup>b</sup>	Cl	F	7,0	32,4	107,8	151,6	51,9	45,4	17,1
			(210,4)	(162,4)	(164,1)	—	(156,1)	(162,1)	(210,3)
24 <sup>b</sup>	Cl	Cl	[2,2]	[6,4]	[9,6]	[258,8]	[20,6]	[4,4]	[1,5]
			6,8	34,1	131,1	125,1	56,9	44,9	17,1
25 <sup>b</sup>	Br	Br	(212,5)	(163,6)	(164,9)	—	(157,4)	(164,0)	(210,5)
			6,9	35,0	135,2	115,6	52,0	45,8	18,5
26 <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub>	Br	(213,0)	(163,2)	(166,5)	—	(160,3)	(164,8)	(212,0)
			2,7	35,6	129,4	122,7	35,1	44,5	6,7
27 <sup>b</sup>	OH	Br	(206,8)	(159)	(164,7)	—	(128)	(156,5)	(209,6)
			6,2	35,4	133,5	119,1	66,3	43,9	15,3
28 <sup>b</sup>	OCH <sub>3</sub>	Br	(207,4)	(166,5)	(165,5)	—	(148,6)	(159,4)	(210)
			6,7	35,2	135,0	116,2	73,3	40,3	13,4
29 <sup>b</sup>	OH	H	(210)	(164)	(164,7)	—	(147,1)	(158)	(210,3)
			5,6	33,1	131,7	123,3	60,9	43,3	15,2
30 <sup>b</sup>	OCH <sub>3</sub>	H	(208)	(166,9)	(161,0)	(165,5)	(144,5)	(157,0)	(206)
			6,1	33,2	132,8	120,4	69,1	39,8	13,5
			(208,1)	(158,5)	(161,0)	(163,5)	(141,9)	(156)	(206,4)

<sup>a</sup> Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

<sup>b</sup> Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>.

lassen sich, wie in Tabelle 4 geschehen, gegenüber **19** Substituenteneffekte berechnen und mit Literaturdaten vergleichen. Die α- bzw. β-Effekte für 4-Fluor, -Chlor und -Brom betragen 34,4, 5,5 und -5,4 bzw. -26,8, -3,9 und 0,4 ppm, wenn in **19** die Absorption bei 120,5 ppm C-4 und jene bei 128,7 ppm C-3 zugewiesen wird. Im Gegensatz zur Situation der

anderen Zuordnung sind die obigen Substituenteneffekte jenen ausreichend nahe, die anhand der Vinylhalogenide gegenüber Ethylen ermittelt wurden: α 24,9, 2,6 bzw. -7,9 und β -34,3, -6,1 bzw. -1,4 ppm für Fluor, Chlor bzw. Brom.<sup>10c</sup>

**Tabelle 4.** Substituenteneffekte in Tricycloheptenen (in ppm)

4-Substituent (Verbindungspaar)	α-Effekt		β-Effekt		γ-Effekt		δ-Effekt	
	C-4	C-3	C-3	C-6	C-2	C-6	C-1	C-7
F (20-19)	34,4	-26,8	2,4		-0,6	0,7		0,7
Cl (21-19)	5,0	-3,9	8,2		1,0	0,6		0,6
Br (22-19)	-5,4	0,4	10,1		1,7	1,1		0,6
	(27-29)	-4,2	1,8	5,4		2,3	0,6	0,6, 0,1
(28-30)	-4,2	2,2	4,2		3,0	0,5		0,6, -0,1
5-Substituent	C-6	C-4	C-6	C-1	C-7	C-3	C-2	
Br (25-22)	19,6	0,5	8,3	3,9	15,5	6,1	-0,2	
Cl (23-20)	27,2	-3,3	8,3	3,9	14,0	5,9	-0,5	
(24-21)	26,4	-0,4	7,9	3,8	14,1	6,3	-0,4	
OH (29-19)	38,6	2,8	6,9	3,2	12,8	3,0	-0,4	
(27-22)	33,9	4,0	6,4	3,2	12,3	4,4	0,2	
OCH <sub>3</sub> (30-19)	46,8	-0,1	3,4	3,7	11,1	4,1	-0,3	
(28-22)	40,9	1,1	2,8	3,7	10,4	5,9	0,0	
CH <sub>3</sub> (26-22)	2,7	7,6	7,0	-0,3	3,7	0,3	0,4	

Bezüglich der Charakterisierung von C-2 und C-6 in **19** wurden die Effekte der 5-Substituenten in den Verbindungen **23-30** herangezogen. Die plausible Annahme, daß im Vergleich zur zugehörigen 5-unsubstituierten Verbindung an der Absorption von C-6 ein gewöhnlicher β-Effekt, an jener von C-2 dagegen kein nennenswerter δ-Effekt zu erwarten sei, bildet die Grundlage der Zuordnung in Tabelle 3. Besagte β-Effekte in Tabelle 4 stimmen für alle fünf Substituenten ausgezeichnet mit den Werten überein, die in Norbornanen anhand der chemischen Verschiebungen von C-1 als Einflüsse von 2-endo-Substituenten ermittelt wurden.<sup>19</sup> Damit absorbiert das allylische C-2 in den Tricycloheptenen der Tabelle 3 im relativ engen Bereich von 32,4-35,6 ppm und immer bei höherem Feld als das homoallylische C-6. Verglichen mit dem gesättigten Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan<sup>1</sup> werden C-2 und C-6 in **19** durch die Doppelbindung abgeschirmt, eine Situation wie sie auch beim Paar Cyclohexan-Cyclohexen<sup>20</sup> auftritt, jedoch erfährt

im Gegensatz zu dort das allylische C-2 die stärkere Wirkung. Die  $\alpha$ -Effekte der 5-Substituenten in **23–30** sind konsistent etwas kleiner als in den schon genannten Norbornanen.<sup>19</sup>

Das mit der Nichtäquivalenz von C-1 und C-7 in **23–30** verbundene Zuordnungsproblem wiegt am schwersten. Obwohl sich ihre chemischen Verschiebungen um bis zu 11,6 ppm unterscheiden, kann eine Zuordnung nicht endgültig getroffen, sondern bestenfalls wahrscheinlich gemacht werden. Immerhin stimmen die Angaben der Tabelle 3 insoweit miteinander überein, daß in den protonengekoppelten Spektren von den C-1- und C-7-Absorptionen jene bei tieferem Feld immer die schmalere Form zeigt (Abb. 3), also weniger Kopplungen beinhaltet. Die quantitative Bearbeitung durch Spektrensimulation sollte die Unsicherheit beseitigen, jedoch kann gegenwärtig vermutet werden, daß das breitere, bei höherem Feld erscheinende Signal C-1 zukommt, weil dessen Wechselwirkung mit H-5 aufgrund der *trans*-Beziehung stärker sein sollte als jene von C-7, das *syn-gauche* zu H-5 angeordnet ist. Und bekanntlich gilt die Karplus-Conroy-Regel auch für Kopplungen zwischen <sup>13</sup>C und <sup>1</sup>H.<sup>21</sup> Die 5-Substituenten in

den Tricycloheptenen **23–30**—Ursache für die Nichtäquivalenz von C-1 und C-7—üben  $\gamma$ -Wechselwirkungen auf C-1, C-7 und auch C-3 aus, wodurch deren sämtliche Absorptionen mit einer Ausnahme nach tieferem Feld verschoben sind. Dabei wird in **25** ein bisher in dieser Größe auch nicht annähernd erreichter  $\gamma$ -Effekt von 15,5 ppm beobachtet.

Tiefeld- $\gamma$ -Effekte sind im Prinzip bekannt. Die Wechselwirkung der 5-Substituenten mit C-3 in den Tricycloheptenen entspricht jener des Allylsubstituenten mit C-1 in den 1-Propenen **31**. Tabellierte Literaturdaten<sup>10c</sup> offenbaren beim Ersatz von Wasserstoff gegen Brom und Chlor Tieffeldverschiebungen um 3,4 bzw. 1,9 ppm, während bei Hydroxy- und Methylgruppen noch Hochfeldeffekte von 0,5 bzw. 1,8 ppm registriert werden. 1-Substituenten in Adamantanen **33** stehen antiperiplanar zu C-3,-5,-7 und rufen an deren Absorptionen Tieffeldverschiebungen hervor.<sup>22</sup> Ähnliche  $\gamma$ -*anti*-Effekte bewirken 1-Substituenten auch in Bicyclo[2.2.2]octanen<sup>23</sup> und Bicyclo[3.3.1]nonanen.<sup>24</sup> Interessanterweise ist in all diesen Systemen die Abhängigkeit der Effekte von der Natur des Substituenten praktisch die gleiche wie in

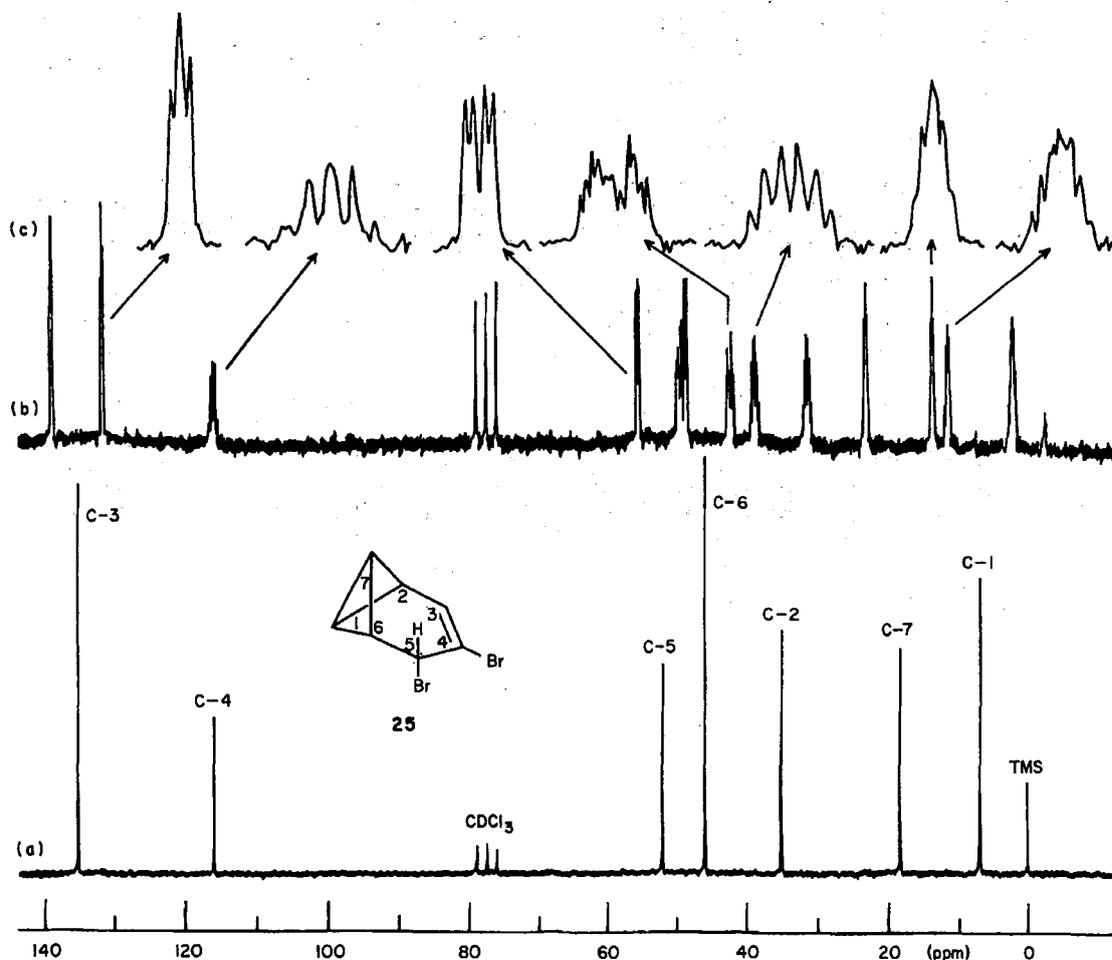
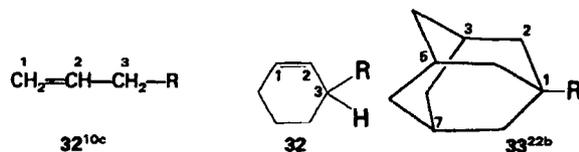


Abbildung 3. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 4,5-Dibromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en (**25**) bei 22,64 MHz in CDCl<sub>3</sub>: (a) Breitbandentkoppelt; (b) protonengekoppelt; (c) auf das Zehnfache gespreizte Ausschnitte aus (b).

**33**, nämlich Br > Cl > OH > CH<sub>3</sub>, nur gelten im einzelnen Fall unterschiedliche Proportionalitätsfaktoren. Wie die russischen Autoren<sup>22a</sup> darlegten, korrelieren diese  $\gamma$ -anti-Effekte befriedigend mit den Taft'schen  $\sigma^*$ -Werten, lediglich jene von Brom und Chlor fallen etwas zu hoch aus. Im wesentlichen kommen also die induktiven Effekte der Substituenten zum Tragen; die Tieffeldverschiebungen resultieren wohl aus einer induktiven Elektronendichterniedrigung am  $\gamma$ -Kohlenstoff.



R	$\delta_{C-1}$	$\delta_{C-2}$	R	$\delta_{C-1}$	$\delta_{C-2}$	R	$\delta_{C-3}$
H	115,4	133,9	H	127,3	127,3	H	28,8
Br	118,8	134,2	Cl	131,0	128,4	Br	32,9
Cl	117,3	133,5	OH	129,5	130,3 <sup>20</sup>	Cl	32,0
OH	114,9	137,5	CH <sub>3</sub>	126,4	133,6	OH	31,2
CH <sub>3</sub>	113,6	138,8				CH <sub>3</sub>	29,3

Trotz der veränderten Bindungsverhältnisse bleibt in **31** die Substituentenreihenfolge dieselbe, wenn auch dort zwischen Chlor und Hydroxylgruppe das Vorzeichen wechselt. Wegen der freien Drehbarkeit um die C-2—C-3-Bindung ist eine  $\gamma$ -gauche-Wechselwirkung von R mit der 1-Methylengruppe möglich, deren Effekt negativen Vorzeichens den induktiven Einfluß bei OH und CH<sub>3</sub> überkompensiert. Die Aufhebung der freien Drehbarkeit in **32** unterbindet die  $\gamma$ -gauche-Beziehung weitgehend, weshalb die Tieffeldverschiebungen anwachsen und der Vorzeichenwechsel erst zwischen OH und CH<sub>3</sub> eintritt. In den völlig starren Tricycloheptenen sind die analogen, aus den chemischen Verschiebungen von C-3 entnommenen  $\gamma$ -Effekte der 5-Substituenten (Tabelle 4) weiter erhöht, und CH<sub>3</sub> produziert jetzt eine Tieffeldverschiebung von 0,3 ppm. Mit diesen  $\gamma$ -Effekten im Zusammenhang müssen die  $\beta$ -Effekte gesehen werden, die an C-2 in **31** und **32** sowie C-4 in **23–30** zu beobachten sind. Es gilt angenähert, daß der  $\beta$ -Effekt umso kleiner ist, ja sogar negativ sein kann, je größer der  $\gamma$ -Effekt ausfällt. Dies wurde am Beispiel Allylkohol als Polarisierung der  $\pi$ -Elektronen durch den Sauerstoff angesprochen.<sup>25</sup> Die dadurch erhöhte Elektronendichte am Zentrum, das dem Allylsubstituenten benachbart ist, wirkt dem gewöhnlichen  $\beta$ -Effekt entgegen.

Das eigentlich Unerwartete an den <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Tricycloheptene sind die Tieffeldverschiebungen der Absorptionen von C-1 und C-7 infolge der 5-Substitution. In einem Falle sind die Einflüsse etwas kleiner als die  $\gamma$ -Effekte auf C-3, im anderen erheblich größer. Nimmt man an, daß das hochgespannte Bicyclobutangerüst, dessen CC-Bindungen durch Orbitale hohen *p*-Charakters formiert sind, die  $\gamma$ -Effekte der 5-Substituenten in ähnlicher Weise übermittelt wie die C-3—C-4-

Doppelbindung, dann hat man für C-1 und C-7 zusätzliche richtungsabhängige Effekte gegensätzlichen Vorzeichens zu erwarten. C-1 befindet sich in einer *gauche*-Beziehung zum 5-Substituenten, sollte also die normale  $\gamma$ -Hochfeldverschiebung erfahren, welche den zu C-3 analogen Tieffeldeffekt teilkompensiert, bei CH<sub>3</sub> bereits überkompensiert. Die Lage von C-7 relativ zu R-5 ist antiperiplanar, wie in den Adamantanen **33** jene von C-3,-5,-7 zu R-1. Der in **33** beobachtete  $\gamma$ -anti-Effekt sollte demnach bei C-7 in **23–30** den zu C-3 analogen Tieffeldeffekt verstärken.

Die Substituentenabhängigkeit der Absorptionen der einzelnen  $\gamma$ -Kohlenstoffe in **23–30** läuft derjenigen in **33** praktisch parallel, nur die Proportionalitätsfaktoren sind unterschiedlich. In all diesen Tieffeld- $\gamma$ -Einflüssen kommen wohl hauptsächlich die induktiven Effekte der Substituenten zum Ausdruck. Der Einfluß der Methoxygruppe ist bei C-7 schwächer als der von OH, bei C-1 und C-3 jedoch stärker. Dafür dürfte der  $\delta$ -Effekt der Methoxy-Methylgruppe verantwortlich zeichnen, der gewöhnlich nach tieferem Feld gerichtet ist, wenn ein räumlicher Kontakt zur betreffenden CH-Einheit möglich ist. Im Gegensatz zu C-7 trifft dies bei C-1 und C-3 zu; der  $\gamma$ -Effekt der Hydroxygruppe wird dort also verstärkt, während die Abschwächung bei C-7 vielleicht die rein induktiven Eigenschaften der CH<sub>3</sub>O-Gruppe repräsentiert.

In **20** und **23** verdienen die <sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F-Kopplungen Beachtung, die mit wachsendem Abstand vom Fluor abnehmen, aber an C-1 und C-7 mit 2,2 und 1,5 Hz immerhin noch aufgelöst werden. Interessanterweise sind die geminalen Kopplungen zu C-3 und C-5 recht unterschiedlich, wobei die Wechselwirkung über die Einfachbindung C-4—C-5 mehr als doppelt so hoch ausfällt als jene über die C-3—C-4-Doppelbindung.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung der Verbindungen **1–11**<sup>2</sup> und **19–25**<sup>3</sup> ist in getrennten Arbeiten beschrieben. Angaben zur Synthese von **17**,<sup>26,27</sup> **18**,<sup>26</sup> **27**,<sup>28</sup> **28**,<sup>28</sup> **29**<sup>28,29</sup> befinden sich schon in der Literatur, während über die Bereitung von **26** und **30** in anderem Zusammenhang berichtet werden wird.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-WH-90-Gerät bei 22,64 MHz aufgenommen, wobei die Reproduzierbarkeit der chemischen Verschiebungen mindestens 0,1 ppm beträgt und bei den Kopplungskonstanten jeweils die letzte der angegebenen Stellen unsicher ist. Als Referenzsignal diente meist die Absorption von Tetramethylsilan selbst; in einigen Fällen benutzten wir das Lösungsmittelsignal und rechneten die Werte mit Hilfe der bekannten Beziehungen<sup>10d</sup> auf die TMS-Skala um.

## Danksagung

Die großzügige Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft wird dankend anerkannt.

## LITERATURVERZEICHNIS

1. M. Christl, *Chem. Ber.* **108**, 2781 (1975).
2. M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup, *Chem. Ber.* im Druck.
3. M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup, *Chem. Ber.* im Druck.
4. G. E. Maciel in *Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Vol. 1, S. 53. Ed. by G. C. Levy, John Wiley, New York (1974).
5. J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, (a) S. 335, (b) S. 333, (c) S. 57, (d) S. 115. Academic Press, New York (1972).
6. H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, (a) S. 122, (b) S. 352. Thieme, Stuttgart (1973).
7. R. E. Wasylshen und M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4545 (1975).
8. T. Ishihara, T. Ando, T. Muranaka und K. Saito, *J. Org. Chem.* **42**, 666 (1977).
9. W. L. Jorgensen und L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, S. 205, Academic Press, New York (1973).
10. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, (a) S. C10, C70, (b) S. C120, (c) S. C90, (d) S. C255. Springer-Verlag, Berlin, (1976).
11. Neuere Ansicht: K. Seidman und G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 659 (1977).
12. R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 535 (1976).
13. S. H. Grover, J. P. Guthrie, J. B. Stothers und C. T. Tan, *J. Magn. Reson.* **10**, 227 (1973); S. H. Grover und J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **52**, 870 (1974).
14. G. Engelhardt, H. Jancke und D. Zeigan, *Org. Magn. Reson.* **8**, 655 (1976).
15. J. G. Batchelor, *J. Magn. Reson.* **18**, 212 (1974).
16. D. M. Grant und B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5315 (1978).
17. D. G. Gorenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2254 (1977).
18. E. L. Eliel, W. F. Bailey, L. D. Kopp, R. L. Willer, D. M. Grant, R. Bertrand, K. A. Christensen, D. K. Dalling, M. W. Duch, E. Wenkert, F. M. Schell und D. W. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 322 (1975).
19. N. K. Wilson und J. B. Stothers in, *Topics in Stereochemistry*, Vol. 8, S. 43, Ed. by E. L. Eliel und N. L. Allinger. John Wiley, New York (1974).
20. F. Fringuelli, H. E. Gottlieb, E. W. Hagaman, A. Taticchi, E. Wenkert und P. M. Wovkulich, *Gazz. Chim. Ital.* **105**, 1215 (1975).
21. J. L. Marshall, D. E. Miiller, S. A. Conn, R. Seiwel und A. M. Ihrig, *Acc. Chem. Res.* **7**, 333 (1974).
22. (a) T. Pekh, E. Lippmaa, V. V. Sevostjanova, M. M. Krayuschkin und A. I. Tarasova, *Org. Magn. Reson.* **3**, 783 (1971); (b) G. E. Maciel, H. C. Dorn, R. L. Green, W. H. Kleschick, M. R. Peterson Jr und G. H. Wahl Jr, *Org. Magn. Reson.* **6**, 178 (1974).
23. G. E. Maciel und H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1268 (1971).
24. J. R. Wiseman und H. O. Krabbenhoft, *J. Org. Chem.* **42**, 2240 (1977).
25. E. Wenkert, M. J. Gašić, E. W. Hagaman und L. D. Kwart, *Org. Magn. Reson.* **7**, 51 (1975).
26. M. Christl und M. Lechner, *Angew. Chem.* **87**, 815 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 765 (1975).
27. R. T. Taylor und L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **87**, 488 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 496 (1975).
28. M. Christl und G. Freitag, *Angew. Chem.* **88**, 508 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 493 (1976).
29. H. Prinzbach, H. Babsch und H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* **2129** (1976).

Received 28 November 1977; accepted (in UK) 31 January 1978

© Heyden & Son Ltd, 1978