

Kurze Mitteilungen

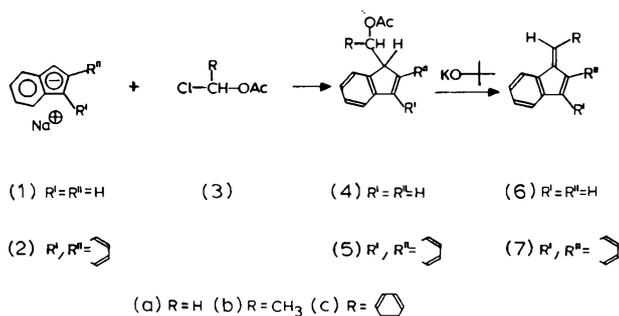
Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen, Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen).

Synthese von Benzofulvenen und Dibenzofulvenen *¹

Summary

1,2-Benzofulvene (6a) and 1,2,3,4-dibenzofulvene (7a) as well as the corresponding 6-methyl- and 6-phenyl-derivatives are prepared by reaction of sodium indenide and sodium fluorenone with acetoxychloromethanes, followed by elimination of acetic acid with $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$. The over-all yields are comparable with the results of the fulvene series.

Im Rahmen von Versuchen zur Synthese von Nonafulven stellte sich die Frage, ob Benzofulven aus Natrium-indenid und Acetoxychloromethan zugänglich sei: Da der pK_a -Wert von Cyclononatetraen größer als derjenige von Cyclopentadien, jedoch kleiner als das pK_a von Inden abgeschätzt worden war², konnte das Verhalten von Acetoxymethyl-inden wertvolle Hinweise auf die Reaktivität (und insbesondere die Eliminierungsbedingungen) von Acetoxymethyl-cyclononatetraen – der Vorstufe von Nonafulven – geben. Andererseits sollte ein thermischer disrotatorischer Ringschluß von Nonafulven zu Dihydrobenzofulven, oxidative Aromatisierung zu 1,2-Benzofulven führen, so daß auch die spektroskopischen Eigenschaften von (6a) interessierten.



Aus praktischen Gründen beschränkten wir uns auf die Synthese der beiden Grundkörper (6a) und (7a) sowie je der Methyl- und Phenyl-derivate; die präparativen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Natrium-indenid (1a) und Natrium-fluorenone (2a) setzen sich mit den Acetoxychloralkanen (3a,b,c) bei 0° leicht um. Die anfallenden 5-Acetoxymethyl-indene (4) und fluorene (5) werden durch Säulenchromatographie an Silicagel von den Edukten Inden und Fluoren

gereinigt; sie sind thermisch wesentlich beständiger als die Acetoxymethyl-cyclopentadiene. Da die Aktivierungsenergie der 1,5-H-Verschiebung erheblich höher liegt als in der nichtanellierten Reihe, isoliert man keine Tautomerengemische, sondern die unter kinetischer Kontrolle gebildeten Produkte (4) bzw. (5).

Die geringere Azidität der Acetoxymethylindene (pK_a etwa 21³) und Acetoxymethylfluorene (pK_a etwa 25³) erfordert im Vergleich zu den erheblich azideren Acetoxymethylcyclopentadienen verschärfte Eliminierungsbedingungen: Durch Zugabe eines Äquivalents Kalium-*t*-butylat zu den vorgelegten Edukten (4) und (5) können bei –20 bis –10° die 1,2-Benzofulvene (6) und 1,2,3,4-Dibenzofulvene (7) gewonnen werden. Die Reinigung erfolgt durch Tieftemperatur-Chromatogra-

Tabelle 1. Ausbeuten der Synthese von 1,2-Benzofulvenen und 1,2,3,4-Dibenzofulvenen

1,2-Benzofulven	Ausbeute * %	1,2,3,4-Dibenzofulven	Ausbeute * %
(6a)	45	(7a)	24
(6b)**	53	(7b)	49
(6c)	45	(7c)	ca. 40

* Ausbeute über alle Stufen, bezogen auf die eingesetzte Carbonyl-Verbindung.

** Bei der Eliminierung fällt ein Z/E-Gemisch an. Durch Katalyse mit Silicagel kann das Gleichgewicht eingestellt werden, das auf der Seite des E-Isomeren liegt.

* Eingegangen am 7. Dezember 1973. Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹ 10. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 9. Mitteilung: M. NEUENSCHWANDER, R. ISELI und P. SCHMOKER, *Chimia* 28 (1974) 60.

² E. A. LALANCETTE und R. E. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 1941.

³ H. NORMANT, *Angew. Chem.* 79 (1967) 1029.

phie und Kugelrohrdestillation oder Tieftemperatur-Kristallisation.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Ausbeuten (über alle Stufen) mit 40 bis 53% durchaus mit den Resultaten der nichtanellierten Reihe vergleichbar sind. Eine Ausnahme bildet Dibenzofulven (7a), wo eine Konkurrenzreaktion Bedeutung erlangt.

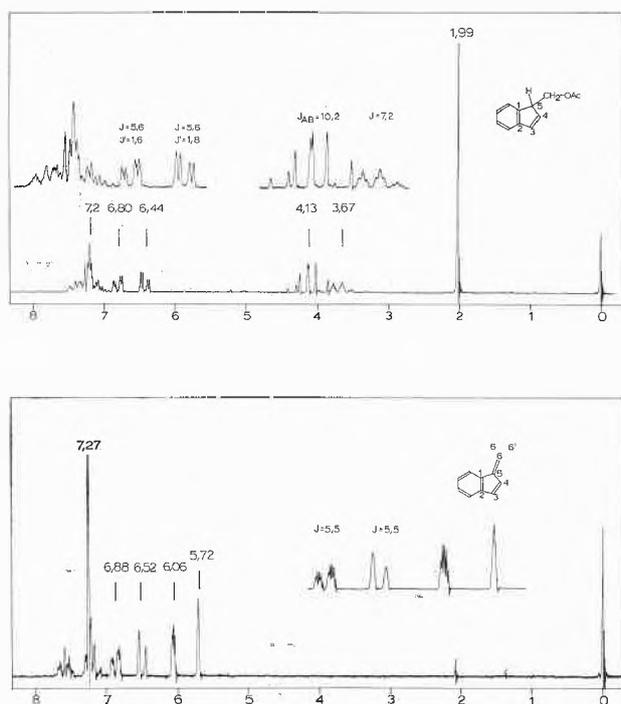


Abb. 1. NMR-Spektren von 5-Acetoxy-methyl-inden (4a) und 1,2-Benzofulven (6a)

Das NMR-Spektrum von 5-Acetoxy-methyl-inden (4a, Abb. 1 oben) enthält – außer dem Singulett der Acetoxygruppe bei 1,99 ppm – ein komplexes ABCD-System im Bereich der aromatischen Protonen mit Zentrum bei etwa 7,2 ppm. Die beiden Vinylprotonen des Fünfrings erscheinen in erster Näherung als Dublette von Dubletten bei 6,80 ppm [H-C(3)] und 6,44 ppm [H-C(4)] mit einer charakteristischen Fünfringkopplung von 5,6 Hz. Die weitere Aufspaltung ($J=1,6$ bzw. 1,8 Hz) ist auf die Wechselwirkung mit H-C(5) zurückzuführen. Die Zuordnung von H-C(3) zum Signal bei 6,80 ppm darf auf Grund der tieferen Lage sowie einer zusätzlichen schwachen Fernkopplung (vermutlich des Typs ${}^5J_{ttt}$)

mit einem aromatischen Proton getroffen werden. Das allylständige Methinproton bei 3,67 ppm sowie die exozyklische Methylengruppe bei 4,13 ppm erzeugen ein ABX-System. Der relativ kleine Wert der geminalen Kopplung von 10,2 Hz ist durch den elektronegativen Substituenten bedingt. Die Tatsache, daß das Methinproton H-C(5) mit beiden Protonen der Methylengruppe in gleichem Ausmaß koppelt, macht wahrscheinlich, daß die Nichtäquivalenz der Methylen-H-Atome nicht durch eine Rotationsblockierung bedingt ist, sondern durch das benachbarte Chiralitätszentrum erzeugt wird.

Das NMR-Spektrum von 1,2-Benzofulven (6a, Abb. 1 unten) zeigt – außer den Signalen der aromatischen Protonen – die Dublette der *cis*-olefinischen Fünfringprotonen ($J=5,5$ Hz) bei 6,88 ppm [H-C(3)] bzw. 6,52 ppm [H-C(4)]. Die beiden exozyklischen H-Atome sind chemisch und magnetisch nicht äquivalent und liegen bei 6,06 ppm [H-C(6)] und 5,72 ppm [H-C(6')]. Die Zuordnung kann auf Grund des Shifts nach tieferem Feld von H-C(6) sowie anhand der Fernkopplungen getroffen werden: Die Analyse der gedehnten Spektren zeigt nämlich, daß H-C(6) mit H-C(3) eine Kopplung des Typs ${}^5J_{ttt}$ aufweist, was deren Wert mit den bei nichtanellierten Fulvenen gemessenen Kopplungen von $J_{3,6} = 1,40$ bis 1,56 Hz gut übereinstimmt⁴.

Ferner fällt auf, daß die Lage der Vinylprotonen des Fünfrings beim Übergang von Inden zu Acetoxy-methyl-inden (4a) und 1,2-Benzofulven (6a) innerhalb von 0,1 ppm konstant bleibt.

Die Versuche zeigen, daß die Synthese von Fulvenen über Acetoxy-chlormethane mit Erfolg auf die Reihe der 1,2-Benzofulvene und 1,2,3,4-Dibenzofulvene ausgedehnt werden kann.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 261172) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER, H. P. FAHRNI*,
H. LEHMANN** und R. VÖGELI

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH 3000 Bern 9

* Lizentiatsarbeit, Bern 1973.

** Lizentiatsarbeit, Bern 1973.

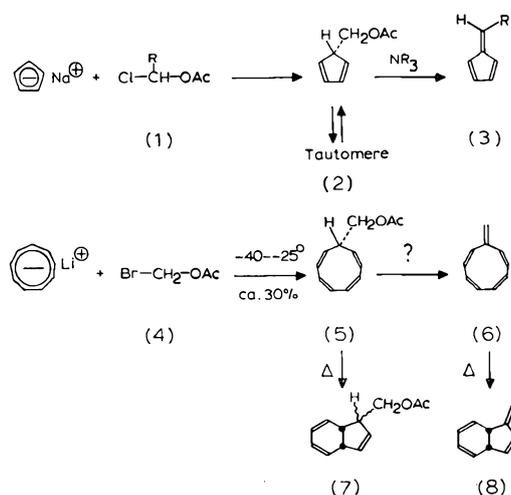
⁴ R. HOLLENSTEIN, W. VON PHILIPSBORN, R. VÖGELI und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 847.

Synthese von 9-Acetoxymethyl-cyclononatetraen*¹

Summary

9-Acetoxymethyl-cyclononatetraene is prepared by reaction of lithium cyclononatetraenide with acetoxybromomethane at low temperature and isolated after chromatography at -25° . The spectroscopic evidence of the title compound is presented.

Pentafulven (3, R=H)² und 6-Alkyl-pentafulvene (3, R=Alkyl)³ sind durch Umsetzung von Natrium-cyclopentadienid mit Acetoxychloralkanen mit guten Ausbeuten zugänglich. Auf demselben Weg können prinzipiell auch 6,6-Polymethylenfulvene bereitet werden. Das Verfahren ist der klassischen Thiele-Synthese⁴ im Falle des Grundkörpers und von in Stellung 6 substituierten Fulvenen weit überlegen; es läßt sich auch zur Synthese von 6-Vinyl^{5, 6}, -Aryl- und Furyl-⁶ sowie von 6-Äthynylfulvenen³ ausnützen. Von Interesse ist die Tatsache, daß auf demselben Weg auch Benzofulvene und Dibenzofulvene zugänglich sind¹; infolge der geringeren Azidität der Acetoxymethylindene und -fluorene wird die Eliminierung hier mit Kalium-*t*-butylat durchgeführt.



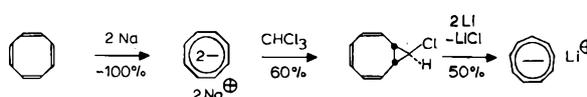
Die Vorteile der Methode – wenige Reaktionsschritte, tiefe Reaktionstemperaturen, aprotische Lösungsmittel und einfache Reinigung – sowie die erfolgreiche Anwendung bei der Synthese der reaktiven 6-Alkylfulvene sowie des Grundkörpers verleiten nachgerade dazu, auf analoge Weise die Synthese von Nonafulven (6) anzugehen, obwohl hier infolge des erwarteten disrotatorischen Ringschlusses von (5) und (6) zu Acetoxymethyl-dihydroinden (7) bzw. Dihydrobenzofulven (8) mit einer

* Eingegangen am 7. Dezember 1973. Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

erhöhten thermischen Labilität von (5) und (6) zu rechnen ist. – Die Tatsache, daß seit der Entwicklung des Konzepts⁷ bereits einige Zeit vergangen ist, läßt vermuten, daß die Schwierigkeiten nicht unerheblich sind.

In der Tat zeigen Vorversuche, daß die Elektrophilie des Zentral-C-Atoms des Acetoxychloromethans (1, R=H) zu gering ist, als daß mit Cyclononatetraenid eine Umsetzung bei schonenden Bedingungen erreicht werden könnte. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, so kann man nach Chromatographie der Reaktionsmischung kein Acetoxymethyl-cyclononatetraen nachweisen**.

Bei der Wiederaufnahme der Versuche wurde zunächst das Verfahren von KATZ⁸ zur Darstellung von Lithium-cyclononatetraenid optimiert,



sodann im Acetoxychloromethan (1, R=H) Chlor durch die bessere Abgangsgruppe Brom ersetzt: Das bisher unbekannte Acetoxybromomethan (4) ist durch Umsetzung von Paraformaldehyd mit Acetyl bromid unter Katalyse mit ZnBr_2 leicht zugänglich.

Die Umsetzung von Acetoxybromomethan (4) mit Lithium-cyclononatetraenid wird in Tetrahydrofuran bei -40 bis -25° analog zur Fulvensynthese³ durchgeführt. Mittels zweimaliger Chromatographie an Silicagel bei -25° werden LiBr sowie eine Kohlenwasserstoff-Fraktion (die u. a. Cyclononatetraen enthält) ab-

** Das NMR-Spektrum zeigt aber, daß bereits Zyklisierung zu (7) eingetreten ist.

¹ 11. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 10. Mitteilung: M. NEUENSCHWANDER, H. P. FAHRNI, H. LEHMANN und R. VÖGELI, *Chimia* 28 (1974) 115 voranstehend.

² H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER und D. MEUCHE, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955.

³ M. NEUENSCHWANDER, R. KYBURZ und R. ISELI, *Chimia* 24 (1970) 342; R. KYBURZ, H. SCHALTEGGER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1037.

⁴ J. THIELE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 33 (1900) 666; J. THIELE und H. BALHORN, *Liebigs Ann. Chem.* 348 (1906) 1.

⁵ H. SCHALTEGGER, H. BRÄNDLI und M. NEUENSCHWANDER, *Chimia* 20 (1966) 246.

⁶ M. NEUENSCHWANDER, R. ISELI und P. SCHMOKER, *Chimia* 28 (1974) 60.

⁷ M. NEUENSCHWANDER, Habilitationsschrift, Bern 1970, S. 83.

⁸ T. J. KATZ und P. J. GARRATT, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2852; *ibid.* 86 (1964) 5194. Vgl. auch: E. A. LA LANCETTE und R. E. BENSON, *ibid.* 85 (1963) 2853; *ibid.* 87 (1965) 1941.

getrennt. Nach schonendem Einengen gewinnt man ein blaßgelbes Öl, dessen Spektren in Abb. 1 wiedergegeben sind.

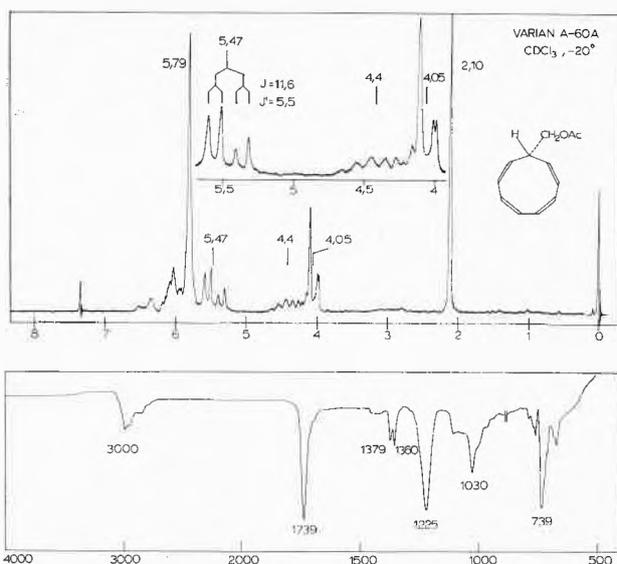


Abb. 1. Spektroskopische Eigenschaften von 9-Acetoxy-methyl-cyclononatetraen (5)

Zunächst bestätigt das Massenspektrum die Summenformel: Bei Hochauflösung beträgt die Masse des Moleküls 190,0997, während für $C_{12}H_{14}O_2$ 190,0994 berechnet wird*. – Das UV-Spektrum (in Acetonitril) enthält – in Analogie zu all-*cis*-Cyclononatetraen⁹ – außer einem intensiven kurzwelligen Ast ein Absorptionsmaximum mittlerer Intensität (ϵ etwa 2000) bei 254 nm. – Im IR-Spektrum** liegen die Carbonyl-Streckschwingung bei 1739 cm^{-1} , die asymmetrische und symmetrische C–O–C-Streckschwingung bei 1225 und 1030 cm^{-1} , während die intensive Bande bei 739 cm^{-1} der =C–H-Beugeschwingung (aus der Ebene) der *cis*-konfigurierten Vinylprotonen zukommt. Da der Bereich von 980 bis 960 cm^{-1} leer ist, wird ein all-*cis*-konfiguriertes Cyclononatetraen wahrscheinlich gemacht.

* Weitere Informationen dürfen dem Massenspektrum nicht entnommen werden, da unter den Aufnahmebedingungen eine rasche thermische Isomerisierung (5) \rightarrow (7) eintritt.

** Eine teilweise Isomerisierung (5) \rightarrow (7) ist unter den Aufnahmebedingungen (rasche Aufnahme des Spektrums bei 20°) nicht völlig auszuschließen.

Schließlich beweist das NMR-Spektrum (Abb. 1 oben), daß die Acetoxy-methylgruppe in Stellung 9 sitzt: Das Spektrum enthält das Singulett der Acetoxygruppe bei $2,10\text{ ppm}$, während 6 olefinische Protonen ein komplexes Multiplett im Bereich von $6,6$ bis $5,7\text{ ppm}$ erzeugen. Die beiden terminalen Vinylprotonen liegen als Dublett von Dubletten bei $5,47\text{ ppm}$ und koppeln sowohl mit den vicinalen Vinylprotonen ($\langle J \rangle = 11,6$), als auch mit dem allylständigen Methinproton H–C(9) ($\langle J \rangle = 5,5\text{ Hz}$). Dieses Methinproton ist im Vergleich zur Methylengruppe von all-*cis*-Cyclononatetraen⁹ um rund $1,3\text{ ppm}$ nach tiefem Feld verschoben und koppelt sowohl mit der exocyclischen Methylengruppe bei $4,05\text{ ppm}$ (A_2B -System) als auch mit H–C(1)/H–C(8) bei $5,47\text{ ppm}$ ($\langle J \rangle = 5,5\text{ Hz}$). Somit ist klar, daß der Substituent an C(9) sitzen muß.

Die spektroskopischen Daten zeigen demnach, daß bei der Umsetzung von Lithium-cyclononatetraenid mit Acetoxybrommethan 9-Acetoxy-methyl-cyclononatetraen gebildet wird, das wahrscheinlich all-*cis*-Konfiguration aufweist.

Die Verbindung (5) zeigt die erwartete thermische Labilität: Sie geht bei 10° in $CDCl_3$ mit einer Halbwertszeit von etwa 30 Minuten* die Zyklisierung zu (7) ein. – Mit der weiteren Untersuchung der Reaktionen von 9-Acetoxy-methyl-cyclononatetraen (5), insbesondere mit Versuchen zur Synthese von Nonafulven (6), sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 2 611 72) für die Unterstützung der Arbeit der «Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie» für ein Stipendium sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für die großzügige Überlassung von Cyclooctatetraen.

M. NEUENSCHWANDER und A. FREY

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

* Grobe Abschätzung. Die exakte Halbwertszeit soll NMR-spektroskopisch bestimmt werden.

⁹ P. RADLICK und G. ALFORD, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 6529; G. BOCHE, H. BÖHME und D. MARTENS, *Angew. Chem.* 81 (1969) 565; A. G. ANASTASSIOU, V. ORFANOS und J. H. GEBRIAN, *Tetrahedron Letters* 1969, 4491.

Synthese und Isolierung von Nonafulven*¹

Summary

Nonafulvene is prepared by reaction of lithium cyclononatetraenide with acetoxybromomethane at -40 to -25° , followed by elimination of acetic acid with $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$. The title compound, being thermally extremely unstable, is purified and isolated at low temperatures. The spectroscopic evidence of nonafulvene is presented.

Im Gegensatz zu den eingehend erforschten Pentafulvenen ist über Nonafulvene noch recht wenig bekannt, obwohl das Schlüsselprodukt der Synthese, Lithiumcyclononatetraenid, bereits vor rund zehn Jahren in Lösung bereitet wurde². Als einziger stabiler Mono-

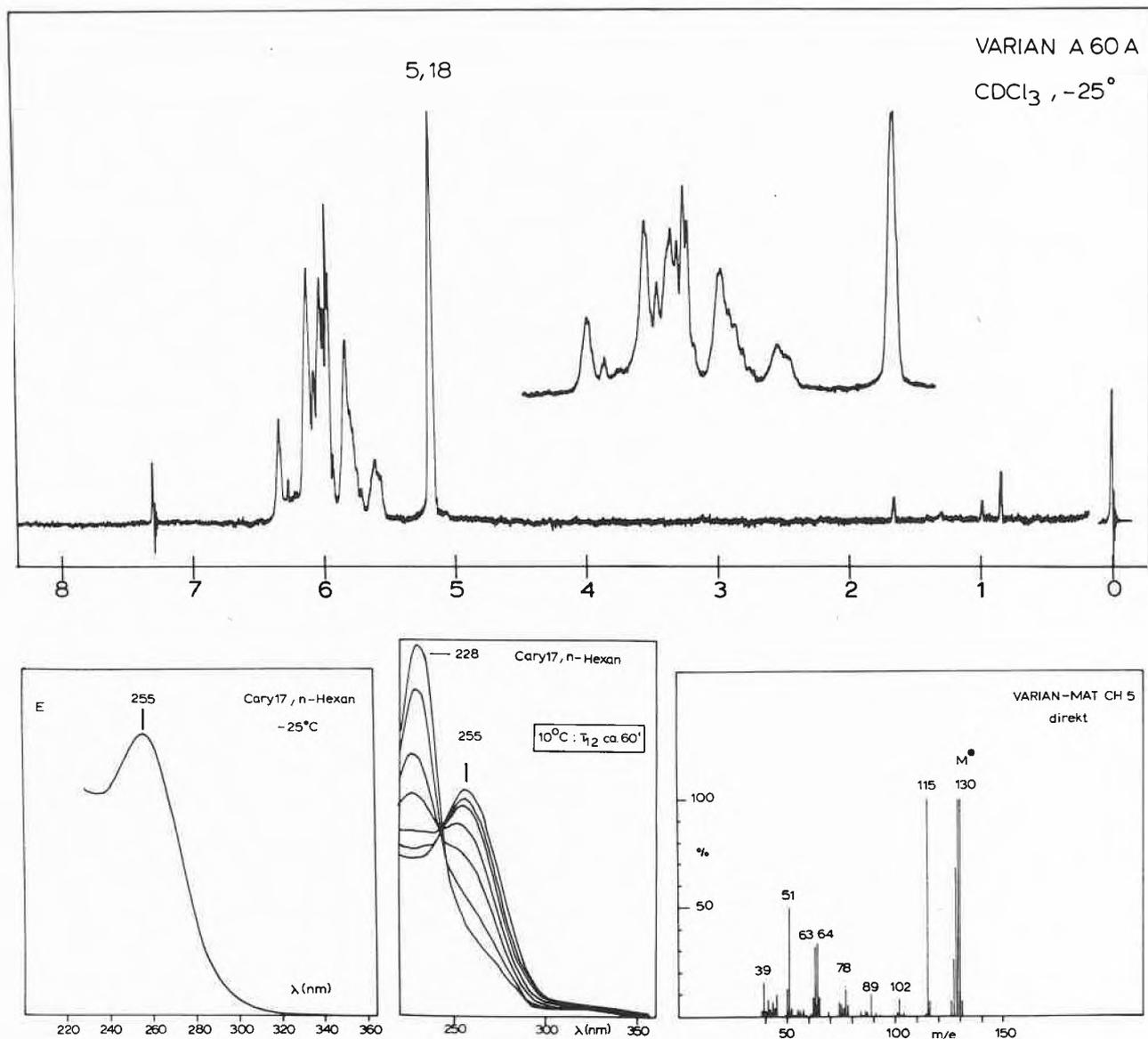


Abb. 1. NMR-, UV- und Massenspektrum** von Nonafulven (2)

* Eingegangen am 20. Dezember 1973. Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

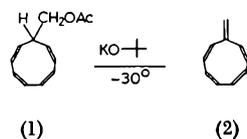
** Unter den Aufnahmebedingungen tritt ohne Zweifel zumindest teilweise Valenzisomerisierung ein. Für den Strukturbeweis darf demnach nur die Masse des Moleküliions berücksichtigt werden.

¹ 12. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 11. Mitteilung: M. NEUENSCHWANDER und A. FREY, *Chimia* 28 (1974) 117, voranstehend.

² T. J. KATZ und P. J. GARRATT, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2852; *ibid.* 86 (1964) 5194; E. A. LA LANCETTE und R. E. BENSON, *ibid.* 85 (1963) 2853; *ibid.* 87 (1965) 1941.

zyklus ist von HAFNER und TAPPE³ bisher 10,10-Bis(dimethylamino)-nonafulven beschrieben worden, das aber trotz der beiden stabilisierenden Elektronendonatorgruppen am exozyklischen C-Atom bereits langsam bei 20°, dagegen sehr rasch bei 60°, irreversible Valenzisomerisierung eingeht. Außerdem sind nur noch anellierte Nonafulvene und Nona-hepta-fulvalene bekanntgeworden⁴, deren chemische und spektroskopische Eigenschaften sich jedoch kaum mit dem entsprechenden Grundkörper korrelieren lassen.

Die Tatsache, daß die Stabilität der Verbindungen beim Übergang von zyklisch gekreuzt konjugierten 6 π -Systemen zu den zweifach vinylogenen 10 π -Systemen derart drastisch absinkt, läßt für die Synthese des unsubstituierten Nonafulvens keinen allzu großen Optimismus aufkommen. Dies um so mehr, als sich auch die entsprechenden substituierten Cyclononatetraene – die praktisch bei jedem Syntheseversuch als Fulvenvorstufen in Frage kommen – in Analogie zu dem erst vor kurzem isolierten Cyclononatetraen⁵ – in einer innermolekularen elektrozyklischen Reaktion sehr leicht zu Dihydroinden stabilisieren dürften.



Diese Befürchtung wird für das aus Lithium-cyclononatetraenid² und Acetoxybrommethan zugängliche 9-Acetoxy-methyl-cyclononatetraen (1)¹ bestätigt; immerhin ist die Verbindung bei -30° genügend haltbar, um einer Umsetzung mit Kalium-*t*-butylat, das sich zur Synthese von Benzofulvenen bestens bewährt hat⁶, unterworfen zu werden.

Die spektroskopischen Daten zeigen, daß die Reaktion in der Tat zu Nonafulven führt:

Zunächst bestätigt das Massenspektrum die Summenformel C₁₀H₁₀. Das NMR-Spektrum enthält ein komplexes Multiplett von 8 Protonen (relative Intensität 8,0) im Bereich von 6,4 bis 5,5 ppm. Besonders charak-

teristisch ist das Singulett der exozyklischen Vinylprotonen (relative Intensität 2,0) bei 5,18 ppm, das im Vergleich zum entsprechenden Signal von Pentafulven⁷ (5,85 ppm) um rund 0,7 ppm nach hohem Feld verschoben ist. Für die sichere Unterscheidung von Valenzisomeren ist außerdem wesentlich, daß der Alkylbereich leer ist.

Das UV-Spektrum der praktisch farblosen Verbindung enthält eine intensive Bande bei 255 nm, die Bande liegt – im Vergleich zu 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven³ – um rund 75 nm hypsochrom verschoben. – Nach 3 Stunden bei 10° ist anstelle der Absorption bei 255 nm eine intensive Bande bei 228 nm entstanden. Nach ersten Abschätzungen beträgt die Halbwertszeit dieser Umwandlung rund 60 Minuten (10°, *n*-Hexan).

Mit der weiteren Untersuchung der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von Nonafulven sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 261172), sowie der «Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie» für die Unterstützung der Arbeit, der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für die großzügige Überlassung von Cyclooctatetraen.

M. NEUENSCHWANDER und A. FREY

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9 a, CH-3000 Bern 9

³ K. HAFNER und H. TAPPE, *Angew. Chem.* 81 (1969) 564.

⁴ P. J. GARRATT und K. A. KNAPP, *Chem. Commun.* 1971, 1084; M. RABINOVITZ und A. GAZIT, *Tetrahedron Letters* 1972, 721.

⁵ P. RADLICK und G. ALFORD, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 6529; G. BOCHE, H. BÖHME und D. MARTENS, *Angew. Chem.* 81 (1969) 565. A. G. ANASTASSIOU, V. ORFANOS und J. H. GEBRIAN, *Tetrahedron Letters* (1969) 4491.

⁶ M. NEUENSCHWANDER, H. P. FAHRNI, H. LEHMANN und R. VÖGELI *Chimia* 28 (1974) 115.

⁷ R. HOLLENSTEIN, W. VON PHILIPSBORN, R. VÖGELI und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 847; D. MEUCHE, M. NEUENSCHWANDER, H. SCHALTEGGER und U. P. SCHLUNEGGER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1211.

Zuordnung von ¹³C-NMR-Signalen durch selektive Deuterierung

Summary

The ¹³C NMR spectra of 1-monodeuterio- and 6,6-dideuterio-D-glucose are discussed in order to secure the assignments of signals with low shielding differences such as those of C-3 and C-5 by means of deuterium isotope effects on ¹³C chemical shifts.

Die Deuterierung bestimmter C-Atome ist eine sichere Hilfe bei der Zuordnung von ¹³C-NMR-Signalen, wie das Beispiel der 1-Mono- und 6,6-Dideuterio-D-Glucose zeigt. Direkt mit Kohlenstoff verknüpfte Deuterone führen bei der Aufnahme protonenbreitbandentkoppelter

^{13}C -NMR-Spektren zu Multipletts (Multiplizität $2n+1$ für n Deuteronen mit Gesamtspinquantenzahl $I=1$), die meist im Rauschen untergehen. Die Abbildungen 1 b und c zeigen dieses Verhalten für 1-Deuterio- bzw. 6,6-Dideuterio-D-Glucose und bestätigen im übrigen die früher für C-1 und C-6 getroffenen ^{13}C -Signalzuordnungen in den Glucose-Anomeren¹.

Darüber hinaus kann jedoch der Deuteriumisotopieeffekt auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen benachbarter C-Atome zu einer Auffächerung zusammenfallender ^{13}C -Resonanzen führen. Dieser Isotopieeffekt wirkt sich meistens als Hochfeldverschiebung des deuterierten C-Atoms und seiner direkten Nachbarn aus und nimmt mit dem Deuterierungsgrad, d.h. in der Reihe CD , CD_2 , CD_3 zu². So beobachtet man für C-2 α und β der 1-Deuterio-D-Glucose einen Isotopieeffekt, welcher kaum größer als der Meßfehler von $\pm 0,05$ ppm ist (Abb. 1 b). Dagegen findet man für C-5 α und β in 6,6-Dideuterio-D-Glucose gegenüber der protonierten Verbindung eine Hochfeldverschiebung um 0,2 bis 0,25 ppm, während sich die Verschiebungen von C-1 bis C-4 (α und β) innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,05$ ppm nicht ändern (Abb. 1 a bis c). Daraus ergibt sich, daß C-5 β weniger abgeschirmt ist als C-3 β und daß das Signal bei $-71,5$ ppm in der Tat auch zum Kohlenstoffatom C-5 α gehört. Eine eindeutige Zuordnung der Signale C-3 und C-5 der D-Glucose war bisher nicht möglich.

E. BREITMAIER

Chemisches Institut der Universität
7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

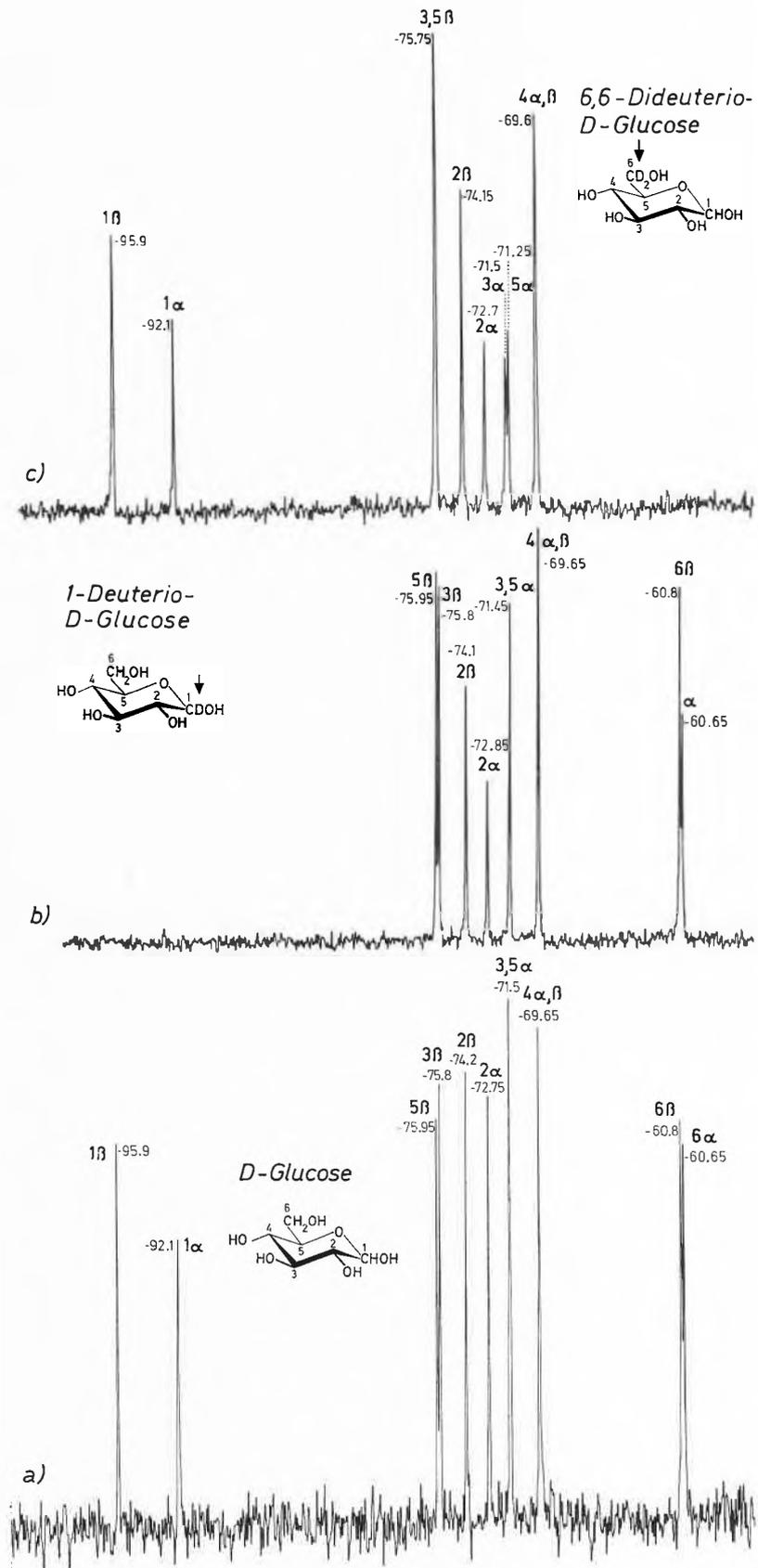


Abb. 1. Protonen-breitbandenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren von a) D-Glucose; b) 1-Deuterio-D-Glucose; c) 6,6-Dideuterio-D-Glucose (Lösungsmittel: Deuteriumoxid; Konzentration 0,5 M; Meßvolumen: 0,8 ml; Temperatur: 25°C ; mutarotierte Proben, gemessen 24 Stunden nach Ansetzen der Lösungen; externer Standard: TMS)

¹ A. S. PERLIN, B. CASU und H. J. KOCH, *Canad. J. Chem.* 48 (1970) 2596; D. E. DORMAN und J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1355; W. VOELTER, E. BREITMAIER und G. JUNG, *Angew. Chem.* 83 (1971) 1011.

² E. BREITMAIER, G. JUNG, W. VOELTER und L. POHL, *Tetrahedron* 29 (1973) 2485; A. P. TULLOCH und M. MAZUREK, *Chem. Commun.* 1973, 692.