

Anwendungen der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Spektroskopie, IV<sup>1)</sup>

## Die Spektren von Oxepinen und Benzoloxiden und der Einfluß des Sauerstoffs auf die chemische Verschiebung von Kohlenstoff-13

Harald Günther\* und Günther Jikeli

Institut für Organische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln, Zülpicher Straße 47  
Eingegangen am 17. Januar 1973

Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzspektren von Oxepinen und Benzoloxiden sowie diejenigen einer Reihe von Modellverbindungen werden beschrieben. Der Einfluß des Sauerstoffs und der Methoxycarbonylgruppe auf die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz wird untersucht und durch Substituenten-Konstanten charakterisiert. In den Oxepinen wird eine lineare Abhängigkeit der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz von der HMO- $\pi$ -Ladungsdichte  $P_{\mu,\mu}$  gefunden:  $\delta(^{13}\text{C}) = -216.7 P_{\mu,\mu} + 349.9$ . — H,D-Isotopeneffekte für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz werden bestimmt.

### Applications of $^{13}\text{C}$ Resonance Spectroscopy, IV<sup>1)</sup>

#### The Spectra of Oxepines and Benzenes Oxides and the Influence of Oxygen on the Chemical Shift of Carbon-13

The  $^{13}\text{C}$  resonance spectra of oxepines and benzene oxides as well as those of a number of model compounds are described. The influence of oxygen and of the methoxycarbonyl group on the chemical shift of the  $^{13}\text{C}$  resonance is investigated and characterized by substituent constants. For the oxepines, a linear dependence of the  $^{13}\text{C}$  resonance frequency on HMO- $\pi$ -charge densities  $P_{\mu,\mu}$  is found:  $\delta(^{13}\text{C}) = -216.7 P_{\mu,\mu} + 349.9$ . — H,D isotope effects on the  $^{13}\text{C}$  resonance frequency are determined.

In der ersten Mitteilung dieser Reihe<sup>1a)</sup> über die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Cycloheptatrienen (**1**) und Norcaradienen (**2**) hatten wir gezeigt, daß die kernmagnetische  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Spektroskopie in idealer Weise dazu geeignet ist, Strukturisomere dieses Typs eindeutig zuzuordnen, da sich die Resonanzfrequenzen der Kohlenstoffatome C-1 und C-6 in beiden Verbindungsklassen mit Absorptionsbereichen von  $\delta \approx 120$  ppm für **1** und  $\delta \approx 30$  ppm für **2** um ca. 80—100 ppm unterscheiden<sup>2)</sup>. Fluktuierende

<sup>1)</sup> III. Mittel.: H. Günther, H. Schmickler und E. Vogel, *Angew. Chem.* **85**, 261 (1973). —

<sup>1a)</sup> H. Günther und T. Keller, *Chem. Ber.* **103**, 3231 (1970).

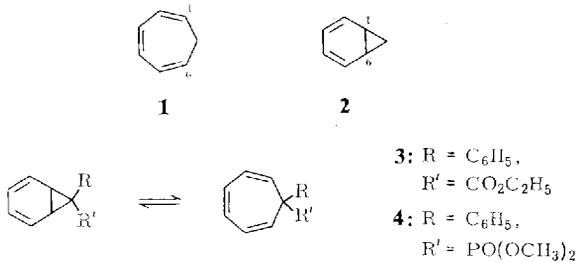
<sup>2)</sup> Wir verwenden in unseren Arbeiten für die chemische Verschiebung der Resonanzfrequenz des  $^{13}\text{C}$ -Kerns eine auf Tetramethylsilan (TMS) als interne Referenzsubstanz bezogene  $\delta$ -Skala, die in Übereinstimmung mit der spektroskopischen Konvention<sup>3,4)</sup> durch die Beziehung  $\delta = (\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{TMS}})/\nu_0$  mit  $\nu_{\text{Substanz}}$  als Resonanzfrequenz des interessierenden Kerns,  $\nu_{\text{TMS}}$  als Resonanzfrequenz des Standardsignals und  $\nu_0$  als Betriebsfrequenz des Spektrometers definiert ist. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen gebräuchlicher Lösungsmittel und Referenzsubstanzen auf der  $\delta(^{13}\text{C})_{\text{TMS}}$ -Skala sind kürzlich bestimmt worden<sup>5)</sup>.

<sup>3)</sup> E. D. Becker, *J. Magn. Resonance* **4**, 142 (1971).

<sup>4)</sup> W. S. Brey, *J. Magn. Resonance* **5**, 159 (1971).

<sup>5)</sup> G. C. Levy und J. D. Cargioli, *J. Magn. Resonance* **6**, 143 (1972).

Systeme sollten sich andererseits im Gebiet des schnellen Austauschs durch die Mittellage dieser Resonanzen zu erkennen geben, eine Voraussage, die inzwischen für zwei in 7-Stellung disubstituierte Verbindungen (**3**, **4**) bestätigt werden konnte<sup>6)</sup>



In der vorliegenden Arbeit wird über die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Oxepinen und Benzoloxiden berichtet. Dabei steht weniger die Frage der Strukturzuordnung bei Valenztautomeren oder der Nachweis fluktuierender Systeme im Vordergrund, denn die am Norcaradien/Cycloheptatrien-System gewonnenen Erkenntnisse lassen bereits vorhersehen, daß die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie auch zum Studium der Benzoloxid/Oxepin-<sup>7)</sup> und Benzolimin/Azepin-Valenztautomerie<sup>8)</sup> wertvolle Beiträge liefern kann. Vielmehr interessierte uns hier der Einfluß des Sauerstoffs auf die chemische Verschiebung des <sup>13</sup>C-Kerns in ungesättigten Systemen, in denen neben dem induktiven auch der mesomere Effekt von Bedeutung ist. Da bis heute noch keine einheitliche Theorie für die chemische Verschiebung der <sup>13</sup>C-Resonanzfrequenz existiert, sind experimentelle Daten sowohl im Hinblick auf mögliche empirische Korrelationen mit Strukturdaten als auch in Verbindung mit zukünftigen theoretischen Untersuchungen von allgemeinem Interesse.

## Ergebnisse

Für die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren verwendeten wir die Impuls-Fourier-Transform-Technik<sup>9,10)</sup> mit simultaner Breitband-<sup>1</sup>H-Entkopplung<sup>11)</sup> sowie Substanzen mit natürlichem <sup>13</sup>C-Gehalt (1.1%). Um Konzentrationseffekte zu vermeiden, wurde in möglichst verdünnten Lösungen gearbeitet, auch wenn dadurch längere Aufnahmezeiten in Kauf genommen werden mußten. Wie entsprechende Versuche zeigten, können Resonanzverschiebungen bis zu 1.5 ppm — das ist mehr als das Zehnfache des Meßfehlers — auftreten, wenn die Konzentration an gelöster Substanz 1 mol/l wesentlich übersteigt.

- <sup>6)</sup> H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer und T. Keller, *Angew. Chem.* **83**, 585 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 563 (1971).  
<sup>7)</sup> E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 385 (1967).  
<sup>8)</sup> H. Günther, J. B. Pawliczek, B. D. Tunggal, H. Prinzbach und R. H. Levin, *Chem. Ber.* **106**, 984 (1973).  
<sup>9)</sup> T. C. Farrar und E. D. Becker, *Pulse und Fourier Transform NMR*, Academic Press, New York 1971.  
<sup>10)</sup> E. Breitmaier, D. Jung und W. Voelter, *Angew. Chem.* **83**, 659 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 673 (1971).  
<sup>11)</sup> W. v. Philipsborn, *Angew. Chem.* **83**, 470 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 472 (1971).

Zur Zuordnung der Resonanzlinien dienten „off-resonance“-Entkopplungs-experimente<sup>10)</sup>, die Aufnahme nicht  $^1\text{H}$ -entkoppelter Spektren<sup>12)</sup> sowie in einem Fall die Untersuchung eines spezifisch deuterierten Derivats. Als typisches Beispiel zeigt Abb. 1 das Spektrum des 2,7-Dimethyloxepins. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der unter-

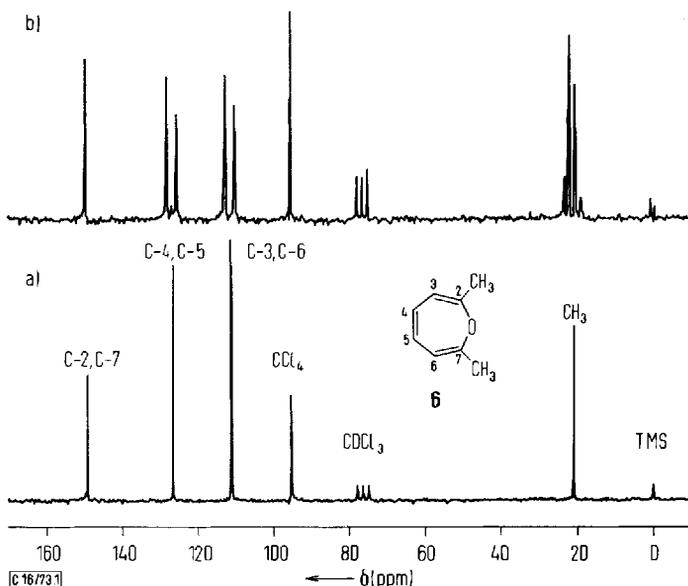


Abb. 1. Impuls-Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 2,7-Dimethyloxepin (6); Meßfrequenz 22.628 MHz; Konzentration 1.5 M in  $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$  (3:1); innerer Standard Tetramethylsilan.

- a) Mit Breitband-Protonenentkopplung; 4096 Impulse  
b) „off-resonance“-Entkopplungs-Experiment; 6478 Impulse

suchten Verbindungen sowie einer Reihe wichtiger Modellsubstanzen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Dabei werden experimentell gesicherte Zuordnungen durch Kursivdruck gekennzeichnet.

## Diskussion

### A) Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen

Neben den bereits experimentell geklärten Zuordnungen lassen sich nahezu alle interessierenden  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale der Oxepine auf der Grundlage bekannter Substituenten-Effekte eindeutig identifizieren. Wir betrachten dazu die in Abb. 2 gezeigte Graphik der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 5–10 im Absorptionsbereich  $\text{sp}^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome. Vorteilhaft beginnt man mit dem 4,5-Dihydrooxepin (5), dessen olefinische C-Atome eine beträchtliche Verschiebungsdifferenz von

<sup>12)</sup> Wir haben gefunden, daß sich in *ortho*-disubstituierten Benzolen die Aufspaltungsmuster der Resonanzen der Kohlenstoffatome in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zu den Substituenten charakteristisch unterscheiden. Diese „fingerprints“ können zur Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen benutzt werden (H. Günther, H. Schmickler und G. Jikeli, J. Magn. Resonance, im Druck).

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen der Systeme 5–18 in ppm, bezogen auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz von Tetramethylsilan als inneren Standard<sup>2)</sup>; experimentell gesicherte Zuordnungen sind *kursiv* gedruckt

	5	C-2, C-7	C-3, C-6	C-4, C-5					
		142,6	107,8	25,8					
	6	C-2, C-7	C-3, C-6	C-4, C-5	CH <sub>3</sub>				
		150,2	112,3	27,6	21,1				
	7	C-2, C-7	C-3, C-6	C-4, C-5	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>			
		145,5	112,8	25,7	158,7	127,3			
	8	C-2, C-7	C-3, C-6	C-4, C-5	C <sub>aromat.</sub>	C-8	C-9		
		146,0	124,3	132,7	129,3	162,0	52,4		
					131,1				
	9	C-2	C-3	C-6	C-7	C-4, C-5, C <sub>aromat.</sub>			
		156,3	131,3	114,6	146,7	120,9, 124,2, 126,5			
						128,8, 129,7, 132,5			
	10	C-2	C-3	C-5	C-7	C-6	C-4, C <sub>aromat.</sub>	CH	CH <sub>3</sub>
		156,0	131,1	145,2	146,1	115,3	128,9	35,4	21,8
							125,6	124,1	
							120,5		
	11	C-1	C-3						
		124,1	85,7						
	12	C-1, C-5	C-2, C-4	C-3	C-7, C-6				
		130,9	128,2	27,1	28,8				
	13	C-1, C-6	C-2, C-5	C-3, C-4	C-7	C-8	C-9		
		125,1	132,6	133,0	25,4	165,0	61,8		
	14	C-1, C-6	C-2, C-5	C-3, C-4	C-7, C-9	C-8			
		69,9	128,3	126,3	29,5	18,2			
	15	C-1, C-6	C-2, C-5	C-3, C-4	C-7, C-9	C-8			
		37,7	122,0	119,2	32,3	19,7			
	16	C-1, C-6	C-2, C-5	C-3, C-4	C <sub>aromat.</sub>	C-7	C-8		
		61,8	137,6	139,1	120,5	167,3	51,7		
					128,0				
	17	C-1, C-2	C-3	C-4					
		59,7	135,1	118,2					
	18	C-1, C-2	C-3	C-4	CH <sub>2</sub>				
		24,2	139,8	112,2	14,7				

34.8 ppm aufweisen. Ohne Zweifel muß hier wegen des entschirmenden Einflusses des  $\alpha$ -ständigen Sauerstoffs<sup>13,14)</sup> die Resonanz von C-2 und C-7 bei tieferem Feld ange-

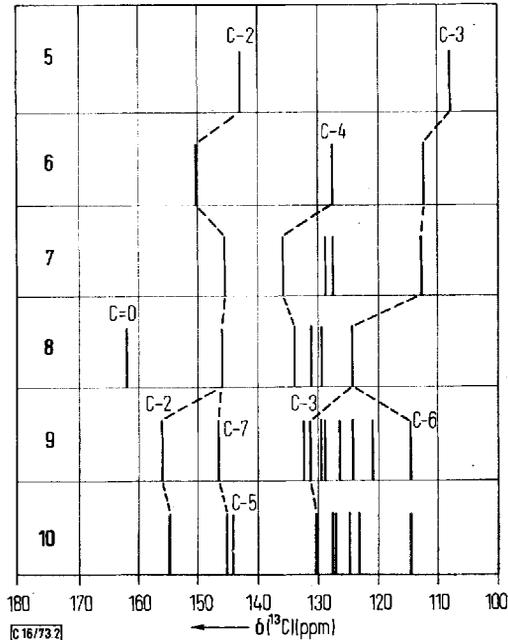
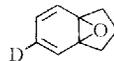


Abb. 2. Graphische Darstellung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **5**–**10** im Absorptionsbereich von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome

nommen werden, während für C-3 und C-6 der durch die Grenzstruktur **19** symbolisierte Ladungstransfer Abschirmung und damit eine Resonanzverschiebung nach höherem Feld<sup>15–17)</sup> zur Folge hat.



**19**



**20**

Im 2,7-Dimethyloxepin (**6**) bewirkt die Einführung der Methylgruppen die erwartete Entschirmung für C-2 und C-7, die mit 7.6 ppm in der Größenordnung bekannter Methylgruppen-Effekte in Benzol-<sup>18,19)</sup> und in Indolderivaten<sup>20)</sup> liegt. Durch die

<sup>13)</sup> J. B. Stothers, *Quart. Rev.* **19**, 144 (1965).

<sup>14)</sup> P. S. Pregosin und E. W. Randall, in F. C. Nachod und J. J. Zuckerman, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Bd. 4, Academic Press, New York 1971.

<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1838 (1961). — <sup>15b)</sup> *Tetrahedron Lett.* **1961**, 274.

<sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> H. Spiessicke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468. — <sup>16b)</sup> G. A. Olah und G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1430 (1970).

<sup>17)</sup> M. Karplus und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **38**, 2803 (1963).

<sup>18)</sup> G. L. Nelson, G. C. Levy und J. D. Cargioli, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3089 (1972).

<sup>19)</sup> W. B. Smith und D. L. Deavenport, *J. Magn. Resonance* **7**, 996 (1972).

<sup>20)</sup> R. G. Parker und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **35**, 996 (1970).

Einführung der Doppelbindung tritt ein neues Signal bei  $\delta$  127.6 ppm auf, das der Resonanz von C-4 und C-5 zugewiesen werden muß. Für die Resonanz von C-3 und C-6 folgt dann eine Tieffeldverschiebung von 4.5 ppm, die auf den Methylgruppen-Effekt und den Ersatz der  $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{-}$  durch die  $\text{CH=CH}$ -Gruppierung zurückgeführt werden muß.

Die Einführung des Benzolkerns beim Übergang zum 4,5-Benzoxepin (**7**) ändert die Resonanzfrequenz von C-3 und C-6 kaum, da hier offenbar die Substitution in 4,5-Stellung an die Stelle der Substitution in 2,7-Stellung tritt. Die Resonanz von C-2 und C-7 rückt nach höherem Feld, während C-4 und C-5 nun um 8.1 ppm entschirmt werden. Die zusätzlichen Signale bei  $\delta$  128.7 und 127.3 ppm können dank der charakteristischen Aufspaltungsbilder ihrer Resonanzen<sup>12)</sup> den aromatischen C-Atomen in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Stellung zugeordnet werden.

Im Spektrum des 2,7-Bis(methoxycarbonyl)-4,5-benzoxepins (**8**) können neben der Resonanz der Carbonylkohlenstoffe die Resonanzen von C-2, C-7 und C-4, C-5 durch ein „off-resonance“-Entkopplungsexperiment eindeutig erkannt werden. Wegen des Sauerstoff-Einflusses gilt ferner  $\delta(2,7) > \delta(3,6)$ .

Im 2,3-Benzoxepin (**9**) wird C-2 erwartungsgemäß paramagnetisch verschoben; gleiches gilt für C-3. Dagegen bleiben die Resonanzfrequenzen von C-6 und C-7 durch die Anellierung praktisch unbeeinflusst, wenn man die entsprechenden Daten für **7** und **8** zum Vergleich heranzieht. Die Einführung der Isopropylgruppe im System **10** bedingt schließlich eine drastische Entschirmung für C-5, die sich aus den Inkrementen für  $\alpha$ - und zweifache  $\beta$ -Substitution (jeweils ca. 9 ppm<sup>13, 21)</sup> zusammensetzt.

Bei dem für Vergleichszwecke wichtigen 1,4-Cycloheptadien (**12**) ist die Zuordnung für die Resonanzen der aliphatischen C-Atome aufgrund der Signalintensität eindeutig. Diejenige der olefinischen Kohlenstoffe kann in Analogie zu den Daten des 1,4-Cyclohexadiens (**11**) getroffen werden. Beim 1,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,3,5-cycloheptatrien (**13**) lassen sich die Resonanzen von C-1 und C-6 durch ein „off-resonance“-Entkopplungsexperiment lokalisieren. Eine Zuordnung der Signale für C-2, C-5 und C-3, C-4 gelingt jedoch nicht. Da die Verschiebungsdifferenz nur 0.4 ppm beträgt, ist dieser Umstand für die spätere Diskussion andererseits ohne Belang. Die übrigen Signale lassen sich aufgrund ihrer charakteristischen Lage und Intensität eindeutig identifizieren.

Im Fall des Indanoxids (1,6-Epoxybicyclo[4.3.0]nona-2,4-diens, **14**) stand das in 4-Stellung deuterierte Derivat **20** zur Verfügung, dessen Spektrum eine durch <sup>13</sup>C,D-Kopplung bedingte Tripletaufspaltung der C-4-Resonanz zeigt (vgl. S. 1878). Sie ermöglichte in Verbindung mit der „off-resonance“-Entkopplung eine zweifelsfreie Zuordnung aller Signale. Das Spektrum des Kohlenwasserstoffs **15** wurde bereits an anderer Stelle diskutiert und zugeordnet<sup>1a, 22)</sup>. Beim Epoxycyclohexadien **16** ist neben den Resonanzen der  $\text{CH}_3\text{-}$  und  $\text{C=O}$ -Gruppen lediglich die von C-1 und C-6

<sup>21)</sup> D. M. Grant und E. G. Paul, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2984 (1964).

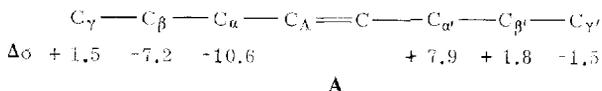
<sup>22)</sup> Infolge eines Fehlers im Umrechnungsfaktor sind die in unserer Arbeit<sup>1a)</sup> angegebenen  $\delta$ -Werte um 2.4% zu hoch. Die mit dem Faktor 0.97656 korrigierten Daten sind auf S. 1880 nochmals zusammengestellt.

gesichert. Dagegen konnten bei den Modellsystemen *trans*-1,2-Divinyläthylenoxid (**17**) und *trans*-1,2-Divinylcyclopropan (**18**) alle Resonanzsignale dank ihrer charakteristischen Lage und Multiplizität wieder eindeutig zugeordnet werden.

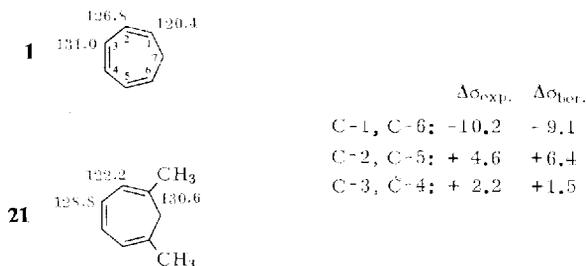
## B) Analyse der Substituenten-Effekte

### 1. Der Einfluß des Sauerstoffs

Auf der Basis der für die cyclischen Äther erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -Daten kann nun durch Vergleich mit den Ergebnissen, die für die entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhalten wurden, versucht werden, den Substituenten-Einfluß des Sauerstoffs auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz in ungesättigten Systemen näher zu analysieren. Dazu dienen neben den Resultaten, die in Tab. 1 für die Kohlenwasserstoffe **12**, **15** und **18** aufgeführt sind, auch die früher von uns für verschiedene Cycloheptatriene [u.a. 1,6-Dimethyl- und 3,4-Benzo-1,3,5-cycloheptatrien (**21**, **22**)] erhaltenen Ergebnisse<sup>1a, 22)</sup>. Von Bedeutung ist dabei die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen im 1,3,5-Cycloheptatrien selbst, die auf der Grundlage älterer Substituentenkonstanten für die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz<sup>23)</sup> durch Vergleich mit den Daten des 1,6-Dimethyl-Derivats getroffen wurde<sup>1a)</sup>. Inzwischen ist eine umfangreiche Studie über die Strukturabhängigkeit der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz in Alkenen erschienen<sup>24)</sup>, und unsere früheren Ergebnisse sollen daher zunächst mit Hilfe dieser neuen Daten überprüft werden. Roberts und Mitarbb.<sup>24)</sup> fanden für n-Alkene bei Kettenverlängerung die in **A** angegebenen Beiträge zur Abschirmungskonstanten  $\sigma$  des olefinischen Kohlenstoffs  $\text{C}_A$ <sup>25)</sup>:



Nimmt man an, daß sich diese  $\Delta\sigma$ -Werte auch auf konjugierte cyclische Olefine anwenden lassen, so ergibt die Gegenüberstellung der Resonanzfrequenzen in **1** und **21** ( $\delta_{\text{TMS}}$ -Werte in ppm) folgendes Bild, das unsere früheren Befunde bestätigt:

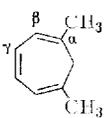
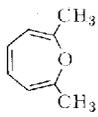
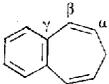
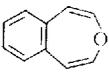


<sup>23)</sup> G. B. Savitsky und K. Namikawa, J. Phys. Chem. **68**, 1956 (1964).

<sup>24)</sup> D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, J. Org. Chem. **36**, 2757 (1971).

<sup>25)</sup> Die durch Substitution bedingten Änderungen der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen haben ihre Ursache in Änderungen der Abschirmungskonstante  $\sigma$  des  $^{13}\text{C}$ -Kerns. Wir werden die Substituenten-Einflüsse daher in der folgenden Diskussion als  $\Delta\sigma$ -Werte (ppm) charakterisieren. Positives (negatives) Vorzeichen bedeutet dabei erhöhte (verminderte) Abschirmung. Auf der Grundlage unserer  $\delta$ -Skala gilt folglich  $\Delta\sigma = -\Delta\delta$ .

Tab. 2. Substituenten-Effekte  $\Delta\sigma$  (ppm) des Sauerstoffs auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz ( $\delta_{\text{TMS}}$  in ppm) in cyclischen Äthern

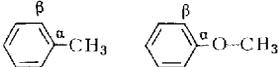
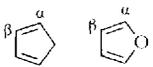
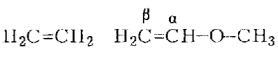
	<b>12</b>	$C_\alpha$	$C_\beta$	$C_\gamma$	
		130,9 (128,2)	128,2 (130,9)	28,8	
	<b>5</b>	142,6	107,8	26,8	
		$\Delta\sigma$	-11,7 (-14,4)	+20,4 (+23,1)	+2,0
	<b>21</b>	$C_\alpha$	$C_\beta$	$C_\gamma$	$\text{CH}_3$
		130,6	122,2	128,8	24,6
	<b>6</b>	150,2	112,3	127,6	21,1
		$\Delta\sigma$	-19,6	+9,9	+1,2
	<b>22</b>	$C_\alpha$	$C_\beta$	$C_\gamma$	
		127,7 (125,6)	125,9 (127,7)	137,2	
	<b>7</b>	145,5	112,8	135,7	
		$\Delta\sigma$	-17,8 (-19,9)	+13,1 (+14,9)	+1,5

Zwar sind nach bisherigen Erfahrungen die  $\Delta\sigma$ -Werte für den  $^{13}\text{C}$ -Kern strukturspezifisch, so daß bei der Übertragung auf andere Substanzklassen mit größeren Abweichungen gerechnet werden muß, doch rechtfertigt die gute Übereinstimmung in allen Positionen im vorliegenden Fall den angestellten Vergleich.

Wie nun die in Tab. 2 vorgenommene Gegenüberstellung der Daten für die Verbindungspaare 12/5, 21/6 und 22/7 zeigt, bewirkt der Ersatz einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch Sauerstoff in den ungesättigten, cyclischen Systemen für den  $^{13}\text{C}$ -Kern in der  $\alpha$ -Stellung

Entschirmung und in der  $\beta$ -Stellung Abschirmung. Auch in der  $\gamma$ -Stellung wird eine geringe Abschirmung gefunden. Dabei ist im cyclisch konjugierten Oxepin der  $\alpha$ -Effekt stärker und der  $\beta$ -Effekt schwächer ausgeprägt als im Divinyläther-System **5**, während der  $\gamma$ -Effekt von gleicher Größenordnung ist. Diese Befunde sind, wie Tab. 3 demonstriert, in Übereinstimmung mit Beobachtungen, die an den Verbindungspaaren Toluol/Anisol<sup>18)</sup> und Cyclopentadien/Furan<sup>16a, 26)</sup> gemacht worden sind. In ungesättigten cyclischen Verbindungen können daher für den Substituenten-Einfluß des einfach gebundenen Sauerstoffs auf die Abschirmungskonstante benachbarter  $^{13}\text{C}$ -Kerne  $\Delta\sigma$ -Werte von  $-10$  bis  $-20$  und  $+23$  bis  $+10$  ppm in der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Stellung als typisch gelten. Auf der Grundlage der bekannten Abhängigkeit der

Tab. 3. Substituenten-Effekte  $\Delta\sigma$  (ppm) des Sauerstoffs für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen  $^{13}\text{C}$ -Kerne in den Verbindungspaaren Toluol/Anisol<sup>18)</sup> ( $\delta$ -Werte bez. auf Benzol), Cyclopentadien<sup>16a)/Furan<sup>26)</sup> ( $\delta$ -Werte bez. auf TMS) und Äthylen<sup>24)/Methylvinyläther<sup>27)</sup> ( $\delta$ -Werte bez. auf  $\text{CS}_2$ )</sup></sup>

		$\Delta\sigma$			$\Delta\sigma$	
$\delta(\text{C}_\alpha)$	+ 8,9	+ 31,4	- 22,5	132,7	143,0	- 10,3
$\delta(\text{C}_\beta)$	+ 0,7	- 14,4	+ 15,1	132,7	109,9	+ 22,8
		$\Delta\sigma$				
$\delta(\text{C}_\alpha)$	- 70,4	- 39,9	- 30,5			
$\delta(\text{C}_\beta)$	- 70,4	- 108,2	+ 37,8			

$^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz von der Ladungsdichte<sup>15-17)</sup> sind sie mit einer starken Beteiligung der oben erwähnten Resonanzstruktur **19** am Resonanzhybrid der Divinyläther bzw. der analogen Grenzstruktur am Resonanzhybrid der Oxepine vereinbar. Hier wird durch den mesomeren Effekt die Ladungsdichte in der  $\beta$ -Stellung erhöht, was zu verstärkter Abschirmung führt, während der induktive Effekt in der  $\alpha$ -Stellung die Ladungsdichte vermindert und damit den  $^{13}\text{C}$ -Kern entschirmt. Die in Tab. 3 ebenfalls aufgeführten Daten von Äthylen<sup>24)</sup> und Methylvinyläther<sup>27)</sup> zeigen, daß im offenkettigen System die  $\Delta\sigma$ -Werte analoges Vorzeichen besitzen, jedoch dem Betrag nach nahezu verdoppelt sind.

Für eine genauere Untersuchung des Sauerstoff-Einflusses auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz können verschiedene Wege eingeschlagen werden. So ist es einerseits interessant, die hier erhaltenen Befunde mit dem Effekt, den der Sauerstoff in gesättigten Systemen auf die Lage der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz ausübt, zu vergleichen. Andererseits kann man versuchen, die  $^{13}\text{C}$ -Daten mit berechneten  $\pi$ -Ladungsdichten zu korrelieren. Beide Möglichkeiten werden im folgenden erörtert.

<sup>26)</sup> T. F. Page, T. Alger und D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5333 (1965).

<sup>27)</sup> G. E. Maciel, J. Phys. Chem. **69**, 1947 (1965).

In Tab. 4 sind die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen einer Reihe gesättigter Äther und der entsprechenden Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. Bemerkenswerterweise ergibt sich nahezu unabhängig von der Struktur<sup>28)</sup> in der  $\alpha$ -Stellung eine Entschirmung von 42 ppm, während ein  $\beta$ -Effekt praktisch nicht existiert. In der  $\gamma$ -Stellung wird im

Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen ( $\delta_{\text{TMS}}$  in ppm) in gesättigten Äthern und Substituenten-Effekte  $\Delta\sigma$  (ppm) des Sauerstoffs

		$\Delta\sigma$	Lit.
16.9 67.2 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ 1 2	13.5 24.4 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 1 2	C-1 - 3.4 C-2 -42,8	(29,21)
27.0 68.5 21.2 	27.5 	C-2 -41,3 C-3 + 0,5 C-4 + 3,3	30,5)
67.4 	27.5 	C-2 -39,9	5)
68.7 28.0  96.8	27.5 	C-2 -69,3 C-4 -41,2 C-5 - 0,5	31,5)
68.4 26.5 	26.5 	C-2 -41,9 C-3 0,0	30,32)
72.6 22.9 	23.3 	C-2 -49,3 C-3 + 0,4	30,32)
39.5 	-2.6 	C-2 -42,1	30,32)

Pyran eine geringe Abschirmung gefunden. Auch in Alkoholen erhielt man als Differenz der induktiven Wirkung von Methyl- und Hydroxylgruppe einen Substituenten-Effekt von  $\Delta\sigma_\alpha = -38.5$  ppm<sup>33)</sup>.

28) Dies gilt sogar für den Dreiring, der gewöhnlich aufgrund seiner besonderen Bindungsverhältnisse eine Ausnahmestellung einnimmt.

29) Eigene Messungen.

30) G. E. Maciel und G. B. Savitsky, J. Phys. Chem. **69**, 3925 (1965).

31) A. J. Jones, E. L. Eliel, D. M. Grant, M. C. Knoeber und W. F. Bailey, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4772 (1971).

32) J. J. Burke und P. C. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1870 (1964).

33) J. D. Roberts, F. J. Weigert, J. I. Kroschwitz und H. J. Reich, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1338 (1970).

Versucht man auf der Grundlage dieser Beobachtungen, den Substituenten-Effekt des Sauerstoffs in ungesättigten Systemen im Rahmen der in der Molekülorbital(MO)-Theorie für die Valenzelektronen üblichen  $\sigma/\pi$ -Separation in einen  $\sigma$ - und einen  $\pi$ -Anteil zu zerlegen, wobei der  $\sigma$ -Anteil von den gesättigten Systemen (Tab. 4) übernommen wird, so gelangt man zu dem Schluß, daß der  $\pi$ -Anteil sowohl in der  $\alpha$ - als auch in der  $\beta$ -Stellung abschirmend wirken müßte. Dies läßt sich auf der Basis der veränderten  $\pi$ -Ladungsdichte nicht verstehen, denn durch die Polarisation der  $\pi$ -Bindung kann die Ladungsdichte nur in *einer* Position erhöht werden. Nach MO-Rechnungen<sup>34)</sup> ist dies die  $\beta$ -Position. Man muß daher annehmen, daß eine Übertragung des  $\sigma$ -Effekts vom gesättigten auf das ungesättigte System hier nicht gerechtfertigt ist. Der Grund dafür kann möglicherweise die unterschiedliche Konformation der Systeme sein. Während die gesättigten Sechsring-Äther die Sesselkonformation bevorzugen<sup>37)</sup>, die in Analogie zum Cycloheptan<sup>38)</sup> auch für das hier nicht untersuchte Oxepan angenommen werden kann, liegen die Oxepine und sehr wahrscheinlich auch **5** in der Wannenform vor<sup>7)</sup>. Allerdings zeigen gerade die Daten der Tab. 4, daß der Konformations-Einfluß auf die  $\Delta\sigma$ -Werte hier offenbar keine Bedeutung hat, so daß andere Faktoren, wie die Änderung der Bindungslängen und Bindungswinkel sowie der Hybridisierung als Ursache in Frage kommen dürften.

Für einen Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Daten mit theoretischen Größen lag es nahe, zunächst einfache MO-Rechnungen nach dem Hückel-Modell<sup>35)</sup> heranzuziehen. Wie Abb. 3 und Tab. 5 zeigen, erhält man eine überraschend gute Korrelation zwischen  $\delta(^{13}\text{C})$  und der  $\pi$ -Ladungsdichte  $P_{\mu, \mu}$ . Die Regression liefert

$$\delta(^{13}\text{C}) = -216.7 P_{\mu, \mu} + 349.9 \quad (1)$$

mit einer Standardabweichung von 4.8 ppm. Nimmt man Benzol [ $\delta(^{13}\text{C}) = 128.5$  ppm<sup>5)] als Bezugspunkt, so erhält man für die  $\Delta\sigma$ -Werte und die Änderungen der Ladungsdichte,  $\Delta\rho (= \rho - 1.000)$ , die Beziehung</sup>

$$\Delta\sigma = 210.2 \Delta\rho \quad (2)$$

Proportionalitätskonstanten von gleicher Größenordnung sind aus früheren Untersuchungen bekannt. So fand *Lauterbur*<sup>15a)</sup> beim Azulen einen Wert von 200 ppm/Elektron, und eine theoretische Abschätzung lieferte 240 ppm/Elektron<sup>15a)</sup>. Für substituierte Benzole<sup>15b)</sup> und aromatische Ionen<sup>16)</sup> erhielt man andererseits 160 ppm/Elektron. Es überrascht nicht, daß die Proportionalitäts-, „Konstante“ in gewissen Grenzen systemabhängig ist, denn empirische Beziehungen des Typs (1) oder (2) zeigen lediglich an, daß die  $\pi$ -Elektronendichte  $P_{\mu, \mu}$  in der betrachteten Verbindungskategorie als nützlicher theoretischer Parameter zur Beschreibung des kombinierten Einflusses mehrerer für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz maßgebender Faktoren dienen kann. Dies wird in unserem Fall durch die Tatsache unterstrichen, daß die Daten für Furan,

<sup>34)</sup> *H. Günther* und *D. Cremer*, unveröffentlicht; es wurden sowohl HMO-<sup>35)</sup> als auch PPP-SCF-Rechnungen<sup>36)</sup> durchgeführt.

<sup>35)</sup> *E. Heilbronner* und *H. Bock*, Das HMO-Modell, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

<sup>36)</sup> *L. Salem*, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, W. A. Benjamin, Inc., New York 1966.

<sup>37)</sup> *E. L. Eliel*, *N. L. Allinger*, *S. J. Angyal* und *G. A. Morrison*, Conformational Analysis, Interscience Publ., New York 1966.

<sup>38)</sup> *W. Tochtermann*, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 378 (1970).

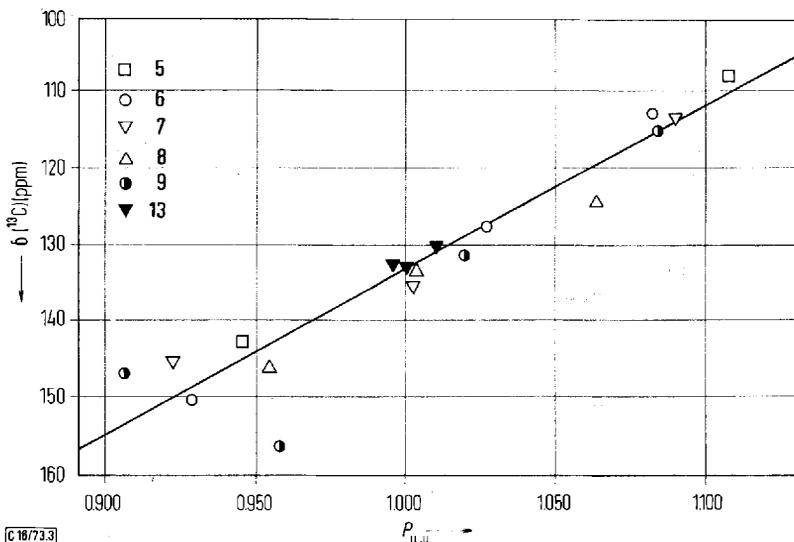


Abb. 3. Korrelation zwischen den  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen der Verbindungen 5–9 und 13 und den HMO- $\pi$ -Ladungsdichten  $P_{\mu, \mu}$

Tab. 5.  $\pi$ -Ladungsdichten  $P_{\mu, \mu}$  sowie experimentelle und nach Gleich. (1) berechnete  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen ( $\delta_{\text{TMS}}$ -Werte in ppm) der Verbindungen 5–9 und 13

Verbindung	Position	$P_{\mu, \mu}$	$\delta_{\text{exp.}}$	$\delta_{\text{ber.}}$	Abweich.
5	2,7 ( $\alpha$ )	0.945	142.6	145.14	-2.54
	3,6 ( $\beta$ )	1.107	107.8	110.04	-2.24
6	2,7 ( $\alpha$ )	0.928	150.2	148.82	1.38
	3,6 ( $\beta$ )	1.082	112.3	115.46	-3.16
	4,5 ( $\gamma$ )	1.026	127.6	127.59	0.01
7	2,7 ( $\alpha$ )	0.922	145.5	150.12	-4.62
	3,6 ( $\beta$ )	1.089	112.8	113.94	-1.14
	4,5 ( $\gamma$ )	1.002	135.7	132.79	2.91
8	2,7 ( $\alpha$ )	0.954	146.0	143.19	2.81
	3,6 ( $\beta$ )	1.063	124.3	119.57	4.73
	4,5 ( $\gamma$ )	1.003	133.7	132.57	1.13
9	2	0.957	156.3	142.54	13.76
	3	1.019	131.3	129.11	2.19
	6	1.084	114.6	115.02	-0.42
	7	0.906	146.7	153.59	-6.89
13	1,6 ( $\alpha$ )	1.010	125.1	131.06	-5.96
	2,5 ( $\beta$ )	0.995	132.6	134.31	-1.71
	3,4 ( $\gamma$ )	1.000	133.0	133.22	-0.22

Anisol und Methylvinyläther Gleich. (2) nicht erfüllen. Immerhin darf man für die Oxepine wohl folgern, daß die Ladungsdichte hier eine dominierende Rolle spielt. Schließlich muß berücksichtigt werden, daß die Größe der Proportionalitätskonstante auch maßgeblich von dem gewählten Näherungsverfahren bzw. den in die Rechnung eingehenden Parametern abhängt.

Grant und Mitarbb.<sup>26)</sup> haben gezeigt, daß in den Heterocyclen Furan, Pyrrol und Thiophen näherungsweise eine lineare Beziehung zwischen den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen besteht und daraus gefolgert, daß ähnliche Faktoren für die Beträge beider Parameter verantwortlich sind. Auch Lauterbur hatte im Falle der substituierten Benzole bereits auf derartige Korrelationen hingewiesen<sup>15b)</sup>. Im vorliegenden Fall existiert eine solche Beziehung nicht, da bereits die Verbindungen **5**, **6** und **7** strukturell zu verschieden sind. Während für **5** und **6** sowie die 2,7-Stellung von **7** noch eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen  $\delta(^1\text{H})$  und  $\delta(^{13}\text{C})$  erkannt werden kann, unterliegen die Protonen in 3,6-Stellung von **7** einem zusätzlichen Einfluß: Ihre Resonanz wird durch den Ringstromeffekt des benachbarten Benzolkerns nach tiefem Feld verschoben. Für den  $^{13}\text{C}$ -Kern ist dieser Faktor nur von untergeordneter Bedeutung<sup>1)</sup>.

In den Benzoloxiden (Tab. 1) sollte der Einfluß des Sauerstoffs auf die Lage der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz mit den Daten, die Tab. 4 für cyclische Äther zeigt, vergleichbar sein. Im Verbindungspaar **14/15** findet man den  $\alpha$ -Effekt mit  $\Delta\sigma = -32.2$  ppm in der erwarteten Größenordnung, allerdings noch um 10 ppm kleiner als beim Verbindungspaar Oxiran/Cyclopropan. Die *trans*-divinylsubstituierten Systeme **17** und **18** nehmen mit  $\Delta\sigma_\alpha = -35.5$  ppm eine Mittelstellung ein. In der  $\beta$ -Stellung (C-2, C-5 in **14/15** und C-3, C-3' in **17/18**) ist der Sauerstoff-Einfluß erwartungsgemäß gering, beträgt beim Verbindungspaar **17/18** jedoch immerhin  $+4.7$  ppm. In der  $\gamma$ -Stellung (C-3, C-4 in **14/15** und C-4, C-4' in **17/18**) findet man Entschirmung ( $-7.1$  bzw.  $-6.0$  ppm). Ein positives Vorzeichen wird dagegen in **14/15** sowohl für den  $\beta$ - als auch für den  $\gamma$ -Einfluß auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz der gesättigten C-Atome (C-7, 9, C-8) beobachtet.

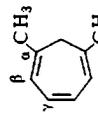
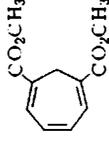
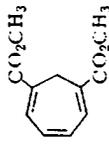
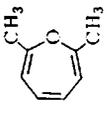
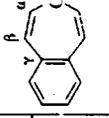
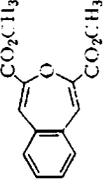
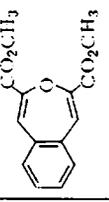
## 2. Der Einfluß der Methoxycarbonylgruppe

Neben dem Effekt des Sauerstoffs kann an den hier untersuchten Systemen auch der Einfluß der Methoxycarbonylgruppe auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz in ungesättigten Verbindungen studiert werden. Dazu untersuchen wir zunächst, welche Änderungen für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz beobachtet werden, wenn eine Methylgruppe durch die Esterfunktion ersetzt wird. Wie Tab. 6 anhand der chemischen Verschiebungen für die Verbindungspaare **21/13** und **6/8** zeigt, resultiert in der  $\alpha$ -Stellung Abschirmung und in der  $\beta$ - sowie  $\gamma$ -Stellung Entschirmung. Dieser Befund stimmt mit den HMO-Ladungsdichten für **13**, die in der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung 1.010, 0.995 und 1.000 betragen, qualitativ überein. Auch beim Verbindungspaar Propen<sup>24)/Acrylester<sup>27)</sup></sup> werden ähnliche  $\Delta\sigma$ -Werte beobachtet. Insbesondere die Entschirmung des  $\beta$ -Kohlenstoffs ist durch viele Beispiele experimentell belegt<sup>13, 14)</sup>.

Zusätzlich zeigt Tab. 6 die Gegenüberstellung der  $^{13}\text{C}$ -Daten der Verbindungspaare **1/13** und **7/8**, aus der hervorgeht, wie die Resonanzfrequenz des  $^{13}\text{C}$ -Kerns beim Austausch eines Wasserstoffs gegen die  $\text{CO}_2\text{R}$ -Gruppe beeinflußt wird. In **1** resultiert für alle olefinischen C-Atome eine Entschirmung von ähnlichem Betrag. Der Methylenkohlenstoff wird dagegen um 2.7 ppm abgeschirmt, was sehr wahrscheinlich auf einen sterischen Effekt<sup>39)</sup> zurückgeht. So ist durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen die sterische

<sup>39)</sup> D. M. Grant und B. V. Cheney, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5315 (1967).

Tab. 6. Substituenten-Effekte  $\Delta\sigma$  (ppm) der Methoxycarbonylgruppe auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz in ungesättigten cyclischen und acyclischen Systemen; Äthylen<sup>20)</sup>, Propen<sup>20)</sup> und Acrylester<sup>20)</sup>  $\delta\text{CS}_2$ -Werte, alle anderen  $\delta\text{TMS}$ -Werte

21		C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>γ</sub>	CH <sub>2</sub>	1		C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>γ</sub>	CH <sub>2</sub>
13		125,1	132,6	133,0	25,4	13		125,1	132,6	133,0	25,4
			(133,0)	(132,6)					(133,0)	(132,6)	
Δσ		+ 5,5	- 10,5	- 4,2	- 0,8	Δσ		- 4,7	- 5,8	- 2,0	+ 2,7
			(- 10,8)	(- 3,8)					(- 6,2)	(- 1,6)	
6		C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>			7		C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>γ</sub>	
		150,2	112,3					145,5	112,8	135,7	
8		116,0	121,3			8		146,0	124,3	133,7	
Δσ		+ 5,2	- 12,0			Δσ		- 0,5	- 11,5	+ 2,0	
	$\text{H}_2\text{C}^{\beta}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	- 57,5	- 77,8				$\text{H}_2\text{C}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2$	- 70,1	- 70,4		
	$\text{H}_2\text{C}^{\beta}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	- 63,0	- 62,0				$\text{H}_2\text{C}^{\beta}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	- 63,0	- 62,0		
Δσ		+ 5,5	- 15,8			Δσ		- 7,4	- 8,4		

Wechselwirkung zwischen Substituenten in 1- und 7-Stellung von **1** belegt<sup>(40,41)</sup>, und man darf annehmen, daß auch die Methylengruppe von einer derartigen Wechsel-

40) H. Günther, M. Görlitz und H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* **24**, 5665 (1968).

41) W. E. Heyd und C. A. Cupas, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6086 (1971).

wirkung betroffen wird. In der Alkankette gelten beim Ersatz eines Wasserstoffs durch die  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe  $\Delta\sigma$ -Werte von  $-21$ ,  $-3$  und  $+2$  ppm in der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung<sup>42)</sup>. Im ungesättigten System ist also der  $\alpha$ -Effekt drastisch reduziert, während der  $\gamma$ -Effekt sein Vorzeichen umkehrt. Der  $\beta$ -Effekt wird andererseits verstärkt. Ähnlich liegen die Verhältnisse im offenkettigen ungesättigten System Äthylen/Acrylester. Dagegen zeigt der Vergleich 7/8, daß im Oxepinsystem die Gegenwart des Sauerstoffs die  $\Delta\sigma$ -Werte verändert, und zwar im Sinne *verminderter* Entschirmung in der  $\alpha$ -Stellung und *verstärkter* Entschirmung in der  $\beta$ -Stellung.

Diese Beobachtung veranlaßte uns, erneut zu prüfen, ob eine Interpretation der  $\Delta\sigma$ -Werte im Sinne der bereits oben diskutierten  $\sigma/\pi$ -Separation hier möglich ist. Geht man davon aus, daß bei Ersatz des Wasserstoffs durch die Esterfunktion eine Beeinflussung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz über die  $\sigma$ -Bindungen erfolgt, die für beide Verbindungspaare 1/13 und 7/8 gleich ist, so sollten die Unterschiede in den  $\Delta\sigma$ -Werten allein durch den  $\pi$ -Anteil des Substituenten-Effekts verursacht werden. Tatsächlich sind die berechneten Änderungen der  $\pi$ -Ladungsdichten (Tab. 5) mit den experimentellen Befunden kompatibel. So erhalten wir beim Übergang von 1 nach 13 in der  $\alpha$ -Stellung  $\Delta\rho(\alpha) = +0.010$  und in der  $\beta$ -Stellung  $\Delta\rho(\beta) = -0.005$ , beim Übergang von 7 nach 8 jedoch  $\Delta\rho(\alpha) = +0.032$  und  $\Delta\rho(\beta) = -0.026$ . Die relative Ladungszunahme in der  $\alpha$ -Stellung und die damit für  $\text{C}_\alpha$  bedingte Abschirmung ist also bei 8 größer als bei 13, die Entschirmung insgesamt also geringer. Andererseits ist die relative Ladungsabnahme in der  $\beta$ -Stellung und damit die Entschirmung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns bei 8 ebenfalls größer als bei 13, so daß hier die Entschirmung von  $\text{C}_\beta$  insgesamt zunimmt. Mit anderen Worten, die Änderung der  $\Delta\sigma$ -Werte läßt sich aufgrund der unterschiedlichen Polarisation der  $\pi$ -Bindung zwischen  $\text{C}_\alpha$  und  $\text{C}_\beta$ , die durch die Einführung der Esterfunktion in 1 bzw. 7 bewirkt wird, verstehen. Auch eine quantitative Übereinstimmung läßt sich feststellen. Nach Gleich. (2) erhalten wir  $\Delta\Delta\sigma = 210.2 \Delta\Delta\rho$  und damit  $\Delta\Delta\sigma_\alpha = 210.2 \times 0.022 = 4.6$  ppm sowie  $\Delta\Delta\sigma_\beta = 210.2 \times (-0.021) = -4.4$  ppm; gefunden wird 4.2 und  $-5.7$  ppm.

Auch in der  $\gamma$ -Stellung ist der Wechsel von Entschirmung zu Abschirmung mit der  $\pi$ -Ladungsdichte-Änderung ( $\Delta\Delta\rho = +0.001$ , Tab. 5) qualitativ in Übereinstimmung. Allerdings ist der berechnete  $\Delta\Delta\rho$ -Wert zu niedrig.

Es muß betont werden, daß die enge strukturelle Verwandtschaft der beiden Verbindungspaare 1/13 und 7/8 für den Erfolg der  $\sigma/\pi$ -Separation zur Interpretation der  $\Delta\sigma$ -Werte im vorliegenden Fall ausschlaggebend sein dürfte. Im Gegensatz dazu wurde oben ein Vergleich zwischen gesättigten und ungesättigten Systemen vorgenommen.

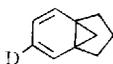
Der gleiche Vorbehalt trifft die Additivität der Substituenten-Effekte, die nur dann gewährleistet ist, wenn zwischen den einzelnen Gruppen keine Wechselwirkungen auftreten. In unserem Fall ist sowohl der Einfluß des Sauerstoffs (21/6, 22/7 in Tab. 2) als auch derjenige der Estergruppe (7/8, 1/13 in Tab. 6) bereits systemabhängig.

### C) Isotopeneffekte

Die zwecks eindeutiger Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen von uns vermessenen Spektren der deuterierten Verbindungen 20 und 23 lieferten auch die Möglichkeit,

<sup>42)</sup> R. Hagen und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4504 (1969).

den Isotopeneffekt des Deuteriums auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz zu bestimmen. Wie Abb. 4 zeigt, sind sowohl die Resonanzsignale von C-3 und C-4 als auch die von C-2 und C-5 gegeneinander verschoben. Das Signal von C-4 spaltet aufgrund der unmittelbaren



23

$^{13}\text{C}$ ,D-Kopplung in ein Triplett auf. Auch für C-2 ist diese Kopplung noch meßbar<sup>43)</sup>. Im vorliegenden Fall führte sie allerdings lediglich zur Signalverbreiterung, was für die Zuordnung jedoch ausreichte. Die Isotopeneffekte in den einzelnen Positionen von **20** und **23** sind in Tab. 7 zusammengestellt. Ähnliche Beträge wurden auch bei substituierten Benzolen gefunden<sup>43-45)</sup>. Das Vorzeichen entspricht der bisherigen Erfahrung, nach der die Einführung eines schwereren Isotops für den betrachteten

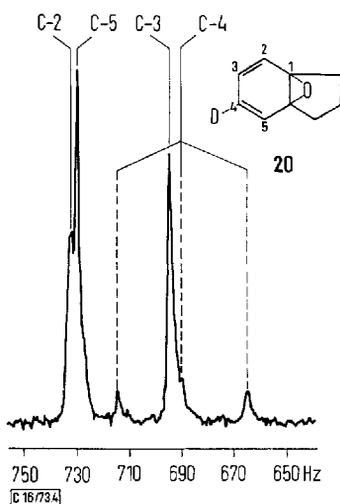


Abb. 4. Partielles  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Deuterio-indanoxids **20**; Meßfrequenz 22.628 MHz; Konzentration 0.25 M in  $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$  (5:2); 16 384 Impulse. Die Frequenzskala bezieht sich auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz von  $\text{CCl}_4$

Tab. 7. Isotopeneffekte  $\Delta\sigma$  (ppm) für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der olefinischen Kohlenstoffatome in **20** und **23** und unmittelbare  $^{13}\text{C}$ ,D-Kopplungskonstanten (Hz)

	C-4	C-3	C-5	C-2	$J(^{13}\text{C},\text{D})$
<b>20</b>	0.30	0.10	0.14	-0.01	24.2
<b>23</b>	0.35	0.12	0.13	0.04	24.5

<sup>43)</sup> R. A. Bell, C. L. Chan und B. G. Sayer, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 67.

<sup>44)</sup> R. A. Bell, C. L. Chan und B. G. Sayer, Anal. Chem. **43**, 1500 (1971).

<sup>45)</sup> D. Lauer, E. L. Motell, D. D. Traficante und G. E. Maciel, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5335 (1972).

Kern Abschirmung zur Folge hat<sup>46)</sup>. Es ist interessant, daß wir im Fall von **20** sogar für C-2 — also über drei Bindungen hinweg — eine Abschirmung von 0.04 ppm finden, die außerhalb der Meßfehlergrenze (0.01 ppm, vgl. Exp. Teil) liegt. Wie Tab. 7 ferner zeigt, reduziert jede zusätzliche Bindung den Isotopeneffekt auf ca.  $\frac{1}{3}$  seines Wertes.

Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach, Universität Freiburg, danken wir für die Überlassung einer Probe von **16**. Die Arbeit wurde durch eine Sachspende der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* ermöglicht, der wir für die gewährte Unterstützung unseren Dank aussprechen.

## Experimenteller Teil

Die vermessenen Substanzen standen aus einer früheren Untersuchung<sup>47)</sup> zur Verfügung oder wurden nach beschriebenen Verfahren hergestellt<sup>48-51)</sup>.

Für die  $^{13}\text{C}$ -Messungen wurde ein HFX-90 NMR-Spektrometer der Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe, ausgestattet mit Impulsgenerator und Breitband- $^1\text{H}$ -Entkoppler, verwendet. Die Spektren wurden nach der Impuls-Fourier-Transform-Technik<sup>9,10)</sup> bei einer Meßfrequenz von 22.628 MHz erhalten. Als Datenspeicher und Rechner diente der Computer 290/1083 der Fa. Nicolet. Bei einer Speicherkapazität von 8K und dem benutzten Frequenzbereich von 5000 Hz betrug der maximale Meßfehler in den Resonanzfrequenzen  $\pm 1.22$  Hz oder  $\pm 0.054$  ppm. In der Regel wurden ca. 8000, in einzelnen Fällen bis 32000 Interferogramme gespeichert. Die Impulsbreiten lagen zwischen 6 und 10  $\mu\text{s}$ .

Die Proben wurden in Meßzellen von 10 mm Durchmesser in  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel vermessen. Zur Feld/Frequenz-Stabilisierung diente das  $^2\text{H}$ -Signal von  $\text{CDCl}_3$ , als innerer Standard die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz von Tetramethylsilan. Die chemischen Verschiebungen sind auf der  $\delta$ -Skala<sup>2)</sup> angegeben. Im einzelnen hatten die Meßlösungen folgende Konzentrationen (Substanz in mol/Liter,  $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$  in Volumenanteilen): **5** (0.25, 3:1); **6** (0.7, 4:5); **7** (0.21, 7:2); **8** (0.32, 3:7); **9** (0.43, 5:2); **10** (0.2, 3:1); **11** (0.2, 3:1); **12** (0.6, 3:1); **13** (0.17, 3:1); **14** (0.25, 5:2); **15** (0.57, 3:1); **16** (0.11, 7:5); **17** (0.003, 3:1); **18** (0.025, 5:2); **20** (wie **14**); **23** (wie **15**). Die Konzentration an Tetramethylsilan war in allen Fällen kleiner als 1 Vol.-%, das Gesamtvolumen der Meßlösungen betrug 2–3 ml.

Zur Bestimmung der Isotopeneffekte wurde ein Frequenzbereich von nur 1000 Hz gewählt, so daß sich der maximale Meßfehler hier auf  $\pm 0.24$  Hz oder  $\pm 0.01$  ppm verringerte. Als innerer Standard diente dabei das Signal von  $\text{CCl}_4$ . Markierte und nichtmarkierte Verbindung wurden unter gleichen experimentellen Bedingungen vermessen und der Isotopeneffekt als Differenz der betreffenden Resonanzfrequenzen ermittelt.

Für die HMO-Rechnungen diente eine modifizierte Version des Programms von Heilbronner und Straub<sup>52)</sup>. Als Fremdatomparameter wurden die in l. c.<sup>35)</sup> gegebenen Werte verwendet.

<sup>46)</sup> H. Batiz-Hernandez und R. A. Bernheim, Progress Nucl. Magn. Resonance, Bd. 3, Pergamon Press, Oxford 1967.

<sup>47)</sup> M. Görlitz, Dissertation, Univ. Köln 1969.

<sup>48)</sup> E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer und H. Günther, Liebigs Ann. Chem. **759**, 1 (1972).

<sup>49)</sup> M. Biskup, Dissertation, Univ. Köln 1966.

<sup>50)</sup> H. Sundermann, Dissertation, Univ. Köln 1966.

<sup>51)</sup> R. Schubart, Dissertation, Univ. Köln 1967.

<sup>52)</sup> E. Heilbronner und P. A. Straub, Hückel Molecular Orbitals, Springer Verlag, Berlin 1966.

Korrigierte Daten der Tabellen 1 und 3 in l. c.<sup>1a)</sup>; die Nummern der Verbindungen beziehen sich auf l. c.<sup>1a)</sup>

Tab. 1

<b>2</b>	120.4	126.8	131.0	28.1							
<b>6</b>	130.6	122.2	128.8	40.1	24.6						
<b>7</b>	125.9	127.7	130.3	130.8	137.2	26.6					
<b>8</b>	123.0	124.6	130.8	49.4	31.1	27.3					
<b>3</b>	37.7	129.0	119.2	32.3	15.7	19.7					
<b>9</b>	49.4	123.0	124.3	35.7	25.4						
<b>10</b>	47.3	123.9	124.4	37.9	25.8	49.2					
<b>11</b>	22.9 182.0	28.6	31.5	131.1	132.7	125.9	126.6	127.2	128.0	129.0	

Tab. 3

<b>13</b>	120.4	128.5	135.7	26.9	34.0	39.6	40.1
<b>14</b>	125.6	133.2	25.9	32.0			
<b>15</b>	124.4	20.2	12.8	32.0			

[16/73]