

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

## $^{13}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten in Methylen-cycloalkanen

Harald Günther\* und Wolfgang Herrig

Institut für Organische Chemie der Universität Köln,  
D-5000 Köln, Zülpicher Straße 47

Eingegangen am 20. August 1973

$^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten über eine Bindung sind für die Methylen-cycloalkane bis zum Methylen-cyclooctan sowie für 1,1-Di-*tert*-butyläthylen bestimmt worden. Die Ergebnisse lassen sich auf der Grundlage der bekannten einfachen s-Charakter-Korrelation  $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = K s(i)s(j)$  befriedigend interpretieren. Für  $K$  wird ein Wert von  $550 \pm 50$  Hz abgeleitet.

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

#### $^{13}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$ -Coupling Constants in Methylen-cycloalkanes

One bond  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -coupling constants have been determined for the methylen-cycloalkanes up to methylen-cyclooctane as well as for 1,1-di-*tert*-butylethylene. The results can be interpreted satisfactorily on the basis of the known simple s-character correlation  $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = K s(i)s(j)$ . For  $K$  a value of  $550 \pm 50$  Hz is derived.

Die Einführung der Puls-Fourier-Transform(PFT)-Technik<sup>2,3)</sup> in die NMR-Spektroskopie des  $^{13}\text{C}$ -Kerns hat in Verbindung mit der  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung die Schwierigkeiten, die beim NMR-Experiment mit diesem Kern wegen der geringen Empfindlichkeit bestanden, weitgehend behoben<sup>4,5)</sup>. Auch Substanzen, die nur in kleinen Mengen über aufwendige Synthesen zugänglich sind, können jetzt ohne weiteres untersucht werden. Damit erklärt sich das steigende Interesse an der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, deren Leistungsfähigkeit für die organische Chemie durch die Pionierarbeiten von *Lauterbur*, *Roberts* und *Grant* eindrucksvoll demonstriert wurde<sup>4,5)</sup>.

Neben den chemischen Verschiebungen liefern die Spin,Spin-Kopplungskonstanten wichtige Daten über die Struktur organischer Verbindungen. Es ist daher von Bedeutung, daß dank der Empfindlichkeitssteigerung, die mit Hilfe der PFT-Technik

1) Auszugsweise vorgetragen auf dem XI. Europäischen Kongress für Molekülspektroskopie, Tallinn, UdSSR, 28. 5.—1. 6. 73; IX. Mitteil.: H. Günther, W. Peters und R. Wehner, Chem. Ber. **106**, 3683 (1973).

2) 2a) T. C. Farrar und E. D. Becker, Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press, New York 1971. — 2b) E. Breitmaier, D. Jung und W. Voelter, Angew. Chem. **83**, 659 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 673 (1971). — 2c) F. W. Wehrli, Chemiker-Ztg. **95**, 58 (1971).

3) W. Bremser, Chemiker-Ztg. **97**, 248, 259 (1973).

4) J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

5) G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley-Interscience, New York 1972.

erreicht wird, auch die Kopplungskonstanten zwischen direkt gebundenen, chemisch nicht äquivalenten  $^{13}\text{C}$ -Kernen einer größeren Zahl von Verbindungen mit natürlichem  $^{13}\text{C}$ -Gehalt (1.1 %) der Messung zugänglich sind, wenn man die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum beobachtet<sup>6)</sup>. Diese Konstanten liefern, wie *Frei* und *Bernstein* bereits 1962 zeigten<sup>7)</sup>, über die einfache Beziehung

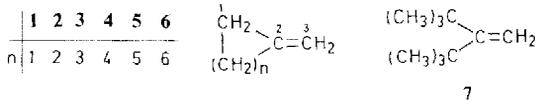
$${}^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = K s(i)s(j) \quad (1)$$

Informationen über den s-Charakter  $s(i)$  und  $s(j)$  der Kohlenstoffhybridorbitale  $\Phi_i$  und  $\Phi_j$ , welche die betreffende CC- $\sigma$ -Bindung bilden. Gleich. (1) beruht, ebenso wie die für  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungen aufgestellte Relation<sup>8)</sup>

$${}^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 500s(i) \quad (2)$$

auf der Annahme, daß für die Spin,Spin-Wechselwirkung lediglich der Fermikontaktterm<sup>9)</sup> maßgebend ist. Für die Konstante  $K$  in (1) wurde ein Wert von 575 Hz gefunden<sup>7)</sup>. Ein Betrag von 550 Hz, dem der Wert von 34.6 Hz für die  $^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}$ -Kopplung über die  $\text{sp}^3\text{---}\text{sp}^3$ - $\sigma$ -Bindung im Äthan<sup>10)</sup> zugrundeliegt, ist später von *Roberts*<sup>11,12)</sup> und *Grant*<sup>13)</sup> benutzt worden; die Ergebnisse dieser Autoren bestätigen die Gültigkeit von (1) für Kohlenwasserstoffe.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über  $^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen des  $^{13}\text{C}$ -Kerns in den Methylencycloalkanen 1--6, bei denen die Variation der Ringgröße die Hybridisierung der Kohlenstoffatome beeinflusst. In die Untersuchung wurde 1,1-Di-*tert*-butyläthylen (7) einbezogen, da hier die sterische Wechselwirkung der beiden *tert*-Butylgruppen eine spezifische Änderung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Parameter erwarten läßt, die derjenigen in den gespannten kleinen Ringen entgegengesetzt ist.



## Ergebnisse

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an konzentrierten Lösungen der Verbindungen im PFT-Verfahren aufgenommen. Jeweils 20000, in Einzelfällen bis zu 60000 Impulsspektren, mußten akkumuliert werden, um die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten neben den Hauptsignalen sicher zu identifizieren. Als Beispiel zeigt Abb. 1 die Resonanz des quartären Kohlenstoffs C-2 in 1. Um Verwechslungen mit Rotationsseitenbanden auszuschließen, wurden mindestens zwei Messungen mit unterschiedlicher Rotationsfrequenz durchgeführt. Die beim quartären Kohlenstoff gefundenen Aufspaltungen konnten

<sup>6)</sup> K. D. Summerhays und G. E. Maciel, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8348 (1972).

<sup>7)</sup> K. Frei und H. J. Bernstein, J. Chem. Phys. **38**, 1216 (1963).

<sup>8)</sup> N. Muller und D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. **31**, 768 (1959).

<sup>9)</sup> N. F. Ramsey, Phys. Rev. **91**, 303 (1953).

<sup>10)</sup> D. M. Graham und C. E. Holloway, Can. J. Chem. **41**, 2114 (1963).

<sup>11)</sup> F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5962 (1967).

<sup>12)</sup> F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6021 (1972).

<sup>13)</sup> R. D. Bertrand, D. M. Grant, E. L. Allred, J. C. Hinshaw und A. B. Strong, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 997 (1972).

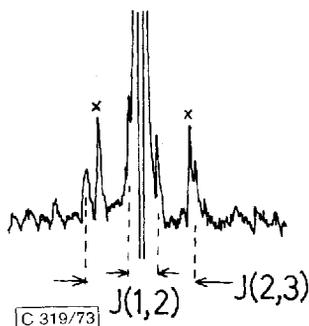


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -Satelliten im PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Methylcyclopropan (**1**); C-2-Resonanz, 24576 Akkumulationen. Rotationsseitenbanden sind mit (x) gekennzeichnet

jeweils bei den Resonanzen der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen überprüft werden. Für  $J(1,2)$  war dies allerdings nur bei **1** möglich, da bei den größeren Ringen eine weitgehende Überlagerung der Ringmethylene resonanzen festgestellt wird. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten  $^1J$  (in Hz) und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen  $\delta$  (in ppm, bezogen auf internes Tetramethylsilan) in Methylencycloalkanen und im 1,1-Di-*tert*-butyl-äthylen

	$J(1,2)$	$J(2,3)$	$\delta(1)$	$\delta(2)$	$\delta(3)$
<b>1</b>	23.2	95.2	3.0	131.0	103.5
<b>2</b>	34.2	73.2	32.3	150.2	105.4
<b>3</b>	39.0	73.2	33.3	153.0	104.9
<b>4</b>	40.3	72.0	35.7	149.8	106.8
<b>5</b>	40.3	72.0	36.3	151.5	110.8
<b>6</b>	40.3	72.0	35.6	151.9	111.2
<b>7</b>	41.5	70.8	37.7	164.5	108.7

## Diskussion

Wie Tab. 1 und die graphische Darstellung der Ergebnisse in Abb. 2a zeigen, wird die Kopplungskonstante  $J(2,3)$  von der Variation der Ringgröße am wenigsten beeinflusst. Lediglich beim Übergang vom Drei- zum Vierring beobachtet man eine drastische Abnahme um 22.0 Hz. In der restlichen Reihe beträgt die Änderung dann nur noch ca. 2 Hz, und bereits bei **2** ist  $J(2,3)$  mit dem entsprechenden Wert für Isobutylen (72.6 Hz<sup>14)</sup>) praktisch identisch. Wie Abb. 2b erweist, ist die IR-C=C-Streckschwingung<sup>15)</sup> ein wesentlich empfindlicherer Parameter für die Ringgröße.

Die Ausnahmestellung des Dreiringes kann auf der Basis von Gleich. (1) befriedigend erklärt werden. Legt man für **1** das Walsh-Modell<sup>16)</sup> (Abb. 3) zugrunde, so ist

<sup>14)</sup> V. J. Bartuska und G. E. Maciel, *J. Magn. Resonance* **7**, 36 (1972).

<sup>15)</sup> R. C. Lord und F. A. Miller, *Appl. Spectrosc.* **10**, 115 (1956).

<sup>16)</sup> 16a) A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949). — 16b) W. A. Bennett, *J. Chem. Educ.* **44**, 17 (1967). Diese Arbeit zeigt, daß Walsh- und bent-bond-Modell des Cyclopropanes (C. A. Coulson und W. E. Moffitt, *Phil. Mag.* **40**, 1 [1949]) äquivalent sind. Davon machen wir in der folgenden Diskussion Gebrauch.

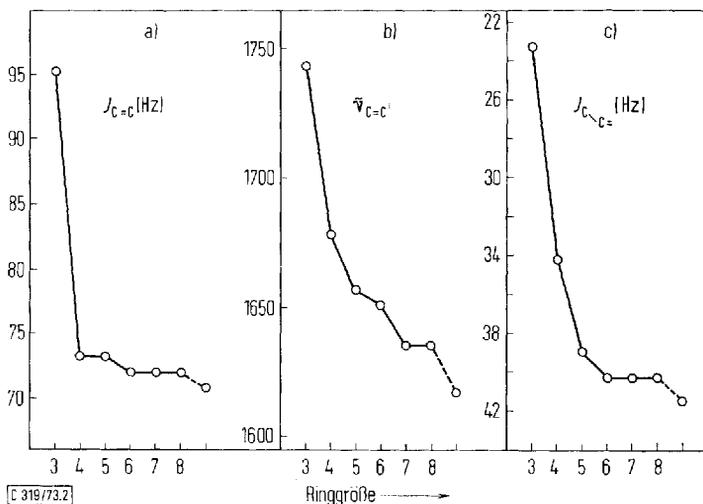


Abb. 2.  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten (a, c) und IR-Frequenz  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (b) in Methylencycloalkanen und in **7**

C-2  $sp$ -hybridisiert, und für  $J(2,3)$  wird bei  $sp^2$ -Hybridisierung an C-3 ein Wert von  $575 \cdot 1/2 \cdot 1/3 = 95.8$  Hz berechnet, der mit dem experimentellen Wert von 95.2 Hz ausgezeichnet übereinstimmt. Unabhängig vom Betrag der Konstanten  $K$  sollte nach Gleich. (1) das Verhältnis der  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten im Äthan und in **1** ( $1/4 \cdot 1/4$ ) : ( $1/2 \cdot 1/3$ ) =  $3/8$  betragen. Mit dem Äthanwert von 34.6 Hz<sup>10</sup>) erhält man dann für  $J(2,3)$  in **1** 92.3 Hz, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Interessant ist in diesem Zusammenhang ferner der Befund, daß im Allen, für dessen zentralen Kohlenstoff nur  $sp$ -Hybridisierung in Frage kommt, die  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante mit 98.7 Hz<sup>13</sup>) eine ganz ähnliche Größe wie in **1** hat.

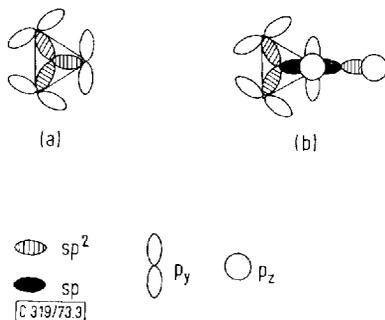


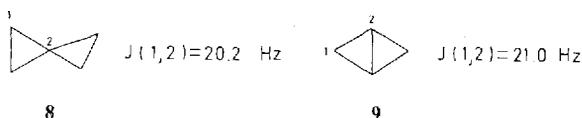
Abb. 3. Atomorbitalmodell für die CC-Bindungen im Cyclopropan (a) und Methylencyclopropan (**1**, b) nach Walsh

Die geringe Abnahme von  $J(2,3)$  bei **7** entspricht der Erwartung, da die mit der sterischen Wechselwirkung verbundene Aufweitung des Winkels C-1, C-2, C-1' den  $s$ -Charakter im entsprechenden Hybridorbital von C-2 vermindern muß. Dafür

spricht auch die C=C-Streckschwingungsfrequenz, die — ebenso wie die C=O-Streckschwingungsfrequenz im Hexamethylacetone<sup>17)</sup> — niedriger ist als der Normalwert.

Empfindlicher auf die Ringgröße spricht erwartungsgemäß die Kopplungskonstante  $J(1,2)$  an, die in der Reihe **1**–**4** graduell abnimmt und dann konstant bleibt. Für **1** ist sie mit 23.2 Hz bedeutend größer als der für Cyclopropan geschätzte Wert von 16 Hz<sup>12)</sup>. Letzterer beruht auf Gleich. (1) und der Kopplungskonstante im Äthan (s. o.), für das reine  $sp^3$ -Hybridisierung zugrundegelegt wurde. Die gefundene Differenz wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß bei **1** die Kopplung über eine Dreiringbindung zwischen einem  $sp$ - und einem  $sp^2$ -hybridisierten C-Atom erfolgt, während beim Cyclopropan zwei  $sp^2$ -hybridisierte C-Atome beteiligt sind. Im Rahmen des Walsh-Modells (Abb. 3) steht somit formal im ersten Fall für die beiden Dreiringbindungen an C-2 ein  $sp$ -Hybrid zur Verfügung, und auf jede Bindung entfällt  $1/4 = 25\%$  s-Charakter<sup>16b)</sup>. Im zweiten Fall liefert das  $sp^2$ -Hybrid nur  $1/6 = 17\%$  s-Charakter. Das Verhältnis der Kopplungskonstanten sollte danach  $6:4 = 1.5$  betragen, experimentell findet man 1.45. Ein Wert von 16 Hz für  ${}^1J(^{13}C,^{13}C)$  im Cyclopropan ist also wahrscheinlicher als der anhand der Daten für substituierte Cyclopropane extrapoliertere Wert von nur 10 Hz<sup>11,12)</sup>.

Auch in den bicyclischen Verbindungen Spiropentan (**8**) und Bicyclo[1.1.0]butan (**9**) werden für  $J(1,2)$  Werte gefunden, die dieser Kopplung in **1** ähnlich sind<sup>13)</sup>:



Dies läßt sich ebenfalls auf der Basis einfacher Atomorbital-Betrachtungen verständlich machen.

In **8** ist nach dem Walsh-Modell der zentrale Kohlenstoff  $sp$ -hybridisiert, bezüglich der Dreiringbindungen besteht eine zu **1** analoge Situation. Für **9** sind zwei Atomorbital-Modelle, die sich beide am Walsh-Modell für den Dreiring orientieren, vorgeschlagen worden (Abb. 4)<sup>18)</sup>. Im Modell I stehen an C-2 formal zwei  $sp^2$ -Hybride zur Bildung von drei CC-Bindungen zur Verfügung. Auf jede Bindung entfallen danach  $2/3 \cdot 1/3 = 22\%$  s-Charakter, und das Produkt der s-Charaktere beträgt für die C-1, C-2-Bindung 0.037. Für **1** erhielten wir  $1/4 \cdot 1/6 = 0.042$  und für Cyclopropan  $1/6 \cdot 1/6 = 0.028$ . Das Verhältnis dieser Produkte in der Verbindungsfolge **1**, **9**, Cyclopropan (1:0.88:0.67) steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Verhältnis der Kopplungskonstanten  $J(1,2): 23.2:21.0:16.0 = 1:0.91:0.69$ .

Berücksichtigt man ferner die relativ große  ${}^{13}C,{}^1H$ -Kopplungskonstante an C-2 (202 Hz<sup>19a)</sup>, 205 Hz<sup>19b)</sup>), die nach Gleich. (2) für das CH-Bindungshybrid einen s-Charakter von 41% anzeigt, so muß den drei CC-Bindungen s-Charakter entzogen

<sup>17)</sup> J. O. Halford, J. Chem. Phys. **24**, 830 (1956).

<sup>18)</sup> M. Pomerantz und E. W. Abrahamson, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3970 (1966).

<sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler und J. Lavanish, Tetrahedron **21**, 2749 (1965). — <sup>19b)</sup> K. Wüthrich, S. Meiboom und L. C. Snyder, J. Chem. Phys. **52**, 230 (1970).

worden sein. Will man andererseits am oben abgeleiteten Ergebnis festhalten, so kann nur die zentrale CC-Bindung den fehlenden s-Charakter liefern. Diese Bindung erhielte dann hohen p-Charakter und würde von zwei  $\text{sp}^{5,7}$ -Hybriden gebildet, ein Resultat, das sich mit der hohen Reaktivität dieser Bindung<sup>19a)</sup> gut vereinbaren läßt.

Bemerkenswerterweise ist diese einfache Interpretation auch im Einklang mit Ergebnissen von ab initio-Rechnungen<sup>20)</sup>, die für die C-1, C-2-Bindung in **9** ein s-Charakter-Produkt von 0.041 liefern; danach besitzt die zentrale CC-Bindung allerdings noch weniger s-Charakter, als oben abgeleitet wurde, doch ist das Gesamtbild der Bindungsverhältnisse in **9**, wie es auf der Grundlage der Kopplungskonstanten und der Gleichungen (1) und (2) anhand des Modells I erhalten wird, korrekt. Das Modell II liefert dagegen für die C-1, C-2-Bindung ein zu kleines s-Charakter-Produkt (0.028), d. h.  $J(1,2)$  müßte den gleichen Betrag wie im Cyclopropan besitzen.

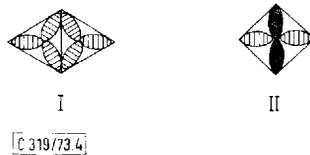
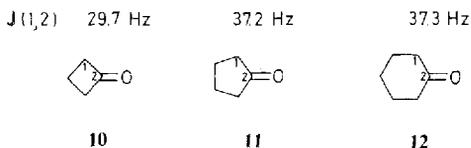


Abb. 4. Atomorbital-Modelle für die CC-Bindungen im Bicyclo[1.1.0]butan (**9**); I: Zwei Dreizentrenbindungen von  $\text{sp}^2$ -Hybriden; II: Eine Vierzentrenbindung zweier  $\text{sp}^2$ - und zweier  $\text{sp}$ -Hybride

Beim Vierring (**2**) ist der Wert für  $J(1,2)$  mit 34.2 Hz erwartungsgemäß ebenfalls größer als der für Cyclobutan auf der Grundlage von 23% s-Charakter in den Kohlenstoff-Hybridorbitalen der Ringbindungen abgeschätzte Wert von 27 Hz<sup>12)</sup>. Nach Gleich. (1) sollte das Verhältnis der Kopplungskonstanten  $0.23 \cdot 0.33 : 0.23^2 = 1.44$  betragen, wenn man für C-2 in **2**  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung voraussetzt. Gefunden wird ein Verhältnis von 1.27.

Der Anstieg von  $J(1,2)$  in den größeren Ringen besagt dann, daß hier der s-Charakter in den CC-Bindungen zunimmt und praktisch „normale“  $\text{sp}^3$ - $\text{sp}^2$ -Bindungen vorliegen. Für **3** erhält man 26%, für **4–6** jeweils 27% s-Charakter. Der Anstieg von  $J(1,2)$  im Fall von **7** kann auf einen Substituenteneffekt der Methylgruppen zurückgeführt werden. Darauf kommen wir später zurück.

Interessant ist ferner der Vergleich der  $J(1,2)$ -Werte für **2–4** mit den entsprechenden Kopplungskonstanten der Cycloalkanone **10–12**<sup>12)</sup>. Letztere sind dem Betrag nach kleiner, zeigen jedoch einen analogen Gang. Die Ursache des Unterschieds im Betrag ist nicht bekannt. Der induktive Effekt des Sauerstoffs sollte nach *Bent*<sup>21)</sup> den p-Cha-



<sup>20)</sup> M. D. Newton und J. M. Schulman, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 767 (1972).

<sup>21)</sup> H. A. Bent, Chem. Rev. **68**, 587 (1968).

rakter im exocyclischen Hybridorbital am Carbonylkohlenstoff erhöhen. Als Folge davon würde der s-Charakter in der C-1, C-2-Bindung verstärkt und  $J(1,2)$  sollte in den Ketonen größer sein als in den Kohlenwasserstoffen. Die gefundene Verkleinerung dieser Konstante steht auch im Widerspruch zu den Ergebnissen, die bei *tert*-Butylverbindungen ( $\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{X}$  mit polaren X-Gruppen für die  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplung erhalten wurden<sup>22)</sup> oder die für die  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -Kopplung bekannt sind<sup>23)</sup>. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß die kleinere Kopplung in den Ketonen eine Folge der Änderung der Bindungslänge ist, die ihrerseits von der hyperkonjugativen Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den antibindenden Walsh-Orbitalen<sup>16)</sup> der kleinen Ringe herrührt. Wie Abb. 5 zeigt, wird dadurch die antibindende Wechselwirkung zwischen den Ringkohlenstoffen verstärkt. Die Akzeptorfunktion, die der Dreiring dabei übernimmt, dokumentiert sich experimentell auch in den Kohlenwasserstoffen. So ergab die Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **1**<sup>24)</sup> eine geminale Kopplungskonstante an der exocyclischen Methylengruppe von 1.6 Hz. Die gegenüber Äthylen (2.5 Hz<sup>25)</sup>) negative Änderung von  $^2J(^1\text{H},^1\text{H})$  ist im Einklang mit dem MO-Modell, das zur Beschreibung der Substituenteneffekte, denen die geminale H,H-Kopplung unterliegt, entwickelt wurde<sup>26)</sup>.

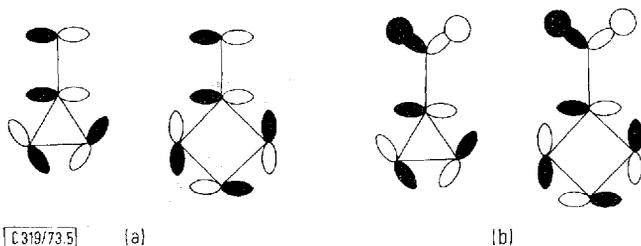


Abb. 5. Wechselwirkung der antibindenden Walsh-Molekülorbitale des Cyclopropan und Cyclobutans mit einem Donatororbital vom p-Typ (z. B. Sauerstoff- $2p_x$ ) oder einem  $\sigma$ -Orbital der  $=\text{CH}_2$ -Gruppe (a bzw. b)

Da das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs wegen seiner höheren Energie als besserer Donator fungiert als das  $\sigma$ -Orbital der  $\text{CH}_2$ -Gruppe, ist die erwähnte Bindungsbeeinflussung in den Ketonen stärker ausgeprägt. Dies bestätigen die Bindungslängen der C-1, C-2-Bindung im Cyclopropanon (1.475 Å<sup>27)</sup>) und in **1** (1.457 Å<sup>28)</sup>). Dieser Effekt würde zumindest die größere Differenz der Kopplungskonstanten beim Verbindungspaar **2/10** plausibel machen. Strukturdaten sind hier nur für **2** bekannt<sup>29)</sup>

22) W. M. Litchman und D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6775 (1967).

23) Übersichten siehe Ref. 4), S. 331 ff., und J. H. Goldstein, V. S. Watts und L. S. Rattet, Progress in NMR Spectroscopy, Bd. 8/2, Pergamon Press, Oxford 1971.

24) H. Günther und W. Herrig, unveröffentlicht.

25) R. M. Lynden-Bell und N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. Ser. A **269**, 385 (1962).

26) J. A. Pople und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. **42**, 1339 (1965).

27) J. M. Pochan, J. E. Baldwin und W. H. Flygare, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1896 (1969).

28) V. W. Laurie und W. M. Stigliani, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1485 (1970).

29) T. B. Malloy jr., F. Fisher und R. M. Hedges, J. Chem. Phys. **52**, 5325 (1970).

Die Vermutung, daß die CC-Bindungslänge den Betrag der  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplung auch in anderen Fällen beeinflusst, lag nahe, zumal für  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten substituierter Methane eine Abhängigkeit von der CH-Bindungslänge gefunden wurde<sup>30</sup>). Eine Korrelation von  $R_{\text{CC}}$  mit  $^1J(^{13}\text{C},^{13}\text{C})$  für eine Anzahl Kohlenwasserstoffe (Tab. 2) wird in Abb. 6 versucht. In Übereinstimmung mit früheren Befunden<sup>7)</sup> ergibt sich keine lineare Beziehung, die alle Verbindungen umfaßt. Vielmehr lassen sich die Meßpunkte -- mit Ausnahme der Daten des Propins, Cyclopropane und der Bicyclen -- auf zwei getrennten Geraden anordnen. Für CC-Bindungen vom  $\text{sp}^3-\text{sp}^3$ -,  $\text{sp}^3-\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^2-\text{sp}^2$ -Typ gilt

$$^1J(^{13}\text{C},^{13}\text{C}) = (-167.2 \pm 9.4) R_{\text{CC}} + (294.4 \pm 13.5) \quad (3)$$

mit einer Standardabweichung  $S(E)$  von 2.6 Hz und einem Korrelationsfaktor  $R$  von 0.988. Für CC-Bindungen vom  $\text{sp}-\text{sp}$ -,  $\text{sp}-\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}-\text{sp}^3$ -Typ erhält man

$$^1J(^{13}\text{C},^{13}\text{C}) = (-570.5 \pm 24.8) R_{\text{CC}} + (854.8 \pm 33.7) \quad (4)$$

mit  $S(E) = 5.4$  Hz und  $R = 0.997$ .

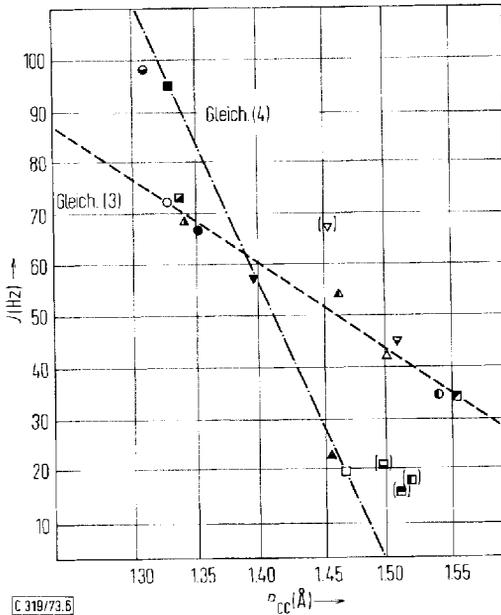


Abb. 6. Korrelation zwischen  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten  $^1J$  und CC-Bindungslängen  $R_{\text{CC}}$  in Kohlenwasserstoffen nach Tab. 2; zur Bedeutung der Symbole vgl. Tab. 2. Eingeklammerte Meßpunkte wurden bei der Regression nicht berücksichtigt

Dieses Ergebnis stützt die an anderer Stelle<sup>4)</sup> ausgesprochene Vermutung, daß ein einzelner Bindungsparameter zur Beschreibung der  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplung nicht ausreicht. Immerhin ist denkbar, daß die CC-Bindungslänge -- ebenso wie der Beitrag der

<sup>30)</sup> N. Muller und D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. **31**, 1471 (1959).

Tab. 2. Bindungslängen,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten und s-Charakter-Produkt in Kohlenwasserstoffen (d. A. = diese Arbeit)

	Symbol (in Abb.6,7)	$R_{CC}$ (Å)	$^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$	$s(i)s(j)$	Literatur
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	•	1.543	34.6	0.063	31) 10)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	•	1.353	67.2	0.111	31) 10)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	◦	1.330	72.6	0.111	32) 14)
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	◦	1.312	98.7	0.167	31) 13)
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	•	1.207	170.6	0.250	31) 10)
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	▽	1.459	67.4	0.125	33) 34)
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$	△	1.501	41.9	0.083	31) 14)
	▲	1.341	68.8	0.111	35) 36)
	▲	1.463	53.7	0.111	35) 36)
	▼	1.397	57.0	0.111	31) 37)
	▼	1.51	44.2	0.083	38) 71)
	▲	1.457	23.2	0.042	28) d. A.)
	■	1.332	95.2	0.167	28) d. A.)
	■	1.556	34.2	0.083	29) d. A.)
	■	1.340	73.2	0.111	29) d. A.)
	■	1.514	(16.0)	0.028	39) 12)
	■	1.498	21.0	0.028	40) 13)
	■	1.521	16.0	0.042	41) 13)
	□	1.469	20.2	0.042	42) 13)

31) H. A. Stuart, Molekülstruktur, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1967.

32) L. H. Sharpen und V. W. Laurie, J. Chem. Phys. **39**, 1732 (1963).33) C. C. Costain, J. Chem. Phys. **29**, 864 (1958).

34) F. J. Weigert und J. D. Roberts, zit. in Ref. 4), S. 371, Tab. 10.40.

35) K. Kuchitsu, T. Fukuyama und Y. Morino, J. Mol. Struct. **1**, 463 (1967—1968).36) G. Becher, W. Lüttke und G. Schrupf, Angew. Chem. **85**, 357 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 339 (1973).

37) H. J. Bernstein, zit. in Ref. 12).

38) F. A. Keidel und S. H. Bauer, J. Chem. Phys. **25**, 1218 (1956).39) W. J. Jones und B. B. Stoicheff, Can. J. Phys. **42**, 2259 (1964).40) K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson und K. B. Wiberg, J. Chem. Phys. **50**, 1976 (1969).41) R. K. Bohn und Y. Heng Tai, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6447 (1970).42) G. Dallinga, R. K. van der Draai und L. H. Toneman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **87**, 897 (1968).

effektiven Kernladung<sup>22)</sup> und ein möglicher Einfluß der  $\pi$ -Elektronen<sup>36)</sup> — zu den Effekten zweiter Ordnung gehört, die in Einzelfällen zur Interpretation der  $^1J(^{13}\text{C},^{13}\text{C})$ -Daten in Kohlenwasserstoffen herangezogen werden müssen.

Bisher wurde nicht näher untersucht, inwieweit ein Wert von 575 oder 550 Hz für die Konstante in Gleich. (1) gesichert ist, denn bei der bisherigen Diskussion unserer Daten haben wir hauptsächlich das *Verhältnis* der Kopplungskonstanten in einem Verbindungspaar betrachtet. In Abb. 7 sind daher die in Tab. 2 gesammelten Konstanten gegen die Produkte der s-Charaktere in den Kohlenstoffhybriden der betreffenden CC-Bindungen aufgetragen. Dabei wurde ideale Hybridisierung angenommen. Das Ergebnis unterstreicht nochmals die dominierende Rolle von Gleich. (1) für die Beschreibung der  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplung in Kohlenwasserstoffen und liefert als beste Gerade

$$^1J(^{13}\text{C},^{13}\text{C}) = (598.3 \pm 36.5) s(i)s(j) - (3.5 \pm 3.6) \quad (5)$$

mit  $S(E) = 6.4 \text{ Hz}$  und  $R = 0.971$ ; (5) verläuft praktisch durch den Ursprung, wie nach Gleich. (1) zu fordern ist. Der Steigungsfaktor ist mit den früheren Befunden<sup>7,11,12)</sup> in guter Übereinstimmung. Ob die Ausnahmestellung des Acetylenwertes, der bei der Rechnung unberücksichtigt blieb, auf einen Beitrag der  $\pi$ -Elektronen zur  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplung<sup>36)</sup> zurückgeführt werden kann, muß dahingestellt bleiben.

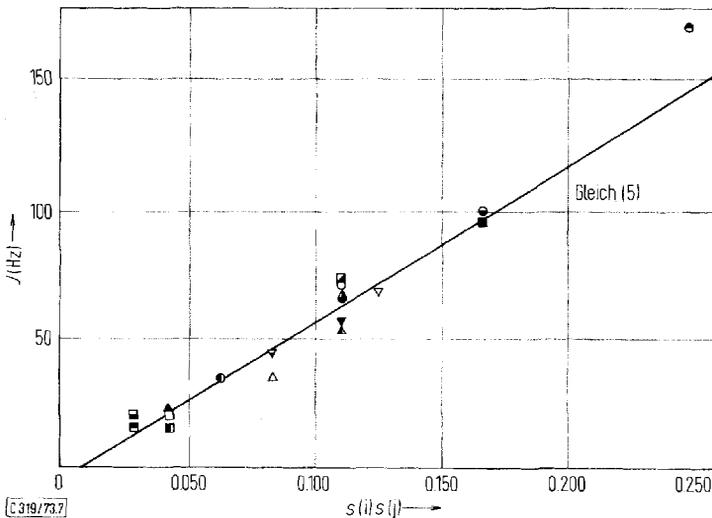


Abb. 7. Korrelation zwischen  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten  $^1J$  und dem Produkt der s-Charaktere nach Daten der Tab. 2; zur Bedeutung der Symbole vgl. Tab. 2

Eine weitere Überprüfung von Gleich. (1) haben wir dann mit Hilfe unserer Daten für die Systeme 1–4 vorgenommen. Dabei wurde, ausgehend von den CH-Bindungen an C-3, auf der Basis der Gleich. (2) und (1) die Hybridisierung der Kohlenstofforbitale aus den  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten berechnet. Die  $^1J(^{13}\text{C},^1\text{H})$ -Werte für 1 (an C-1 161.5 Hz, an C-3 160.8 Hz) erhielten wir durch die Analyse der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung<sup>24)</sup>. Für 2–4 verwandten wir

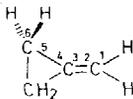
die C-1-Daten der Cyclopropyliden-cycloalkane (**2**: 134 Hz; **3**: 130 Hz; **4**: 122 Hz)<sup>43)</sup> und den Äthylenwert (156.2 Hz<sup>25)</sup>) an C-3. Der für das Hybridorbital der C-1, C-2-Bindung an C-1 berechnete *s*-Charakter wurde dann mit demjenigen<sup>1)</sup> verglichen, der aus der <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-Kopplung an dieser Stelle folgt<sup>44)</sup>. Die Konstante *K* in Gleich. (1) wurde als Unbekannte behandelt und das Gleichungssystem iterativ gelöst; als bester Wert ergab sich *K* = 512 Hz.

Mit Hilfe des geschilderten Verfahrens haben wir ferner zu klären versucht, ob die Ring-CH<sub>2</sub>-Gruppen in den Methylencycloalkanen die Kopplungskonstante *J*(2,3) gesondert beeinflussen oder ob dem Effekt dieser Substituenten bereits durch Hybridisierungsänderungen Rechnung getragen wird. Wie es der Gang der Kopplung im Äthylen (67.2 Hz<sup>10)</sup>), Propylen (70.0 Hz<sup>14)</sup>) und Isobuten (72.6 Hz<sup>14)</sup>) anzeigt, liefert jede Methylgruppe einen Beitrag von ca. 2.5 Hz<sup>36)</sup>. Die Konstante *K* wird dabei jedoch kleiner als 500 Hz, d. h. die Übereinstimmung mit den anderen Resultaten wird verschlechtert. Wir müssen daher annehmen, daß die zusätzliche Berücksichtigung eines Substituenteneffektes für CH<sub>3</sub>- oder CH<sub>2</sub>-Gruppen nicht gerechtfertigt ist. Diese Folgerung wird durch Ergebnisse von *Summerhays* und *Maciel*<sup>6)</sup> unterstützt, die den Anstieg der <sup>13</sup>C,<sup>13</sup>C-Kopplung in Äthyl-, Isopropyl- und *tert*-Butylderivaten R-X mit einer Zunahme des *s*-Charakters erklärt haben.

Schließlich haben wir für **1** aus den oben empirisch bestimmten *s*-Charakteren *s*(i) der Kohlenstoffhybridorbitale  $sp^{\lambda^2}$  gemäß

$$\lambda^2 = [1 - s(i)]/s(i) \quad (6)$$

die Hybridisierungsparameter  $\lambda^2$  ermittelt. Diese sind in der folgenden Tabelle den Werten gegenübergestellt, die man mit der Maximum-overlap-Methode<sup>45)</sup> und mit Hilfe von CNDO/2-Rechnungen<sup>46)</sup> erhält<sup>45)</sup>:



Orbital	$\lambda^2$		
	a)	b)	c)
1	2.11	2.13	2.27
2	1.80	1.77	1.58
3	0.92	1.18	0.94
4	3.18	2.70	3.13
5	4.28	3.95	4.26
6	2.10	2.40	2.23

a) Nach Gleich. (1) (*K* = 512) und Gleich. (2).

b) Maximum-overlap-Methode.

c) CNDO/2-Methode.

Die Übereinstimmung mit den CNDO/2-Ergebnissen ist in der Mehrzahl der Fälle besser.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Hybridisierung der C-Atome in Kohlenwasserstoffen auf der Grundlage der Beziehungen (1) und (2) aus den experimentell

<sup>43)</sup> R. Garnier, E. J. Vincent und M. Bertrand, C. R. Acad. Sci., Ser. C **274**, 318 (1972).

<sup>44)</sup> Dabei wurde angenommen, daß die für die Ringbindungen benutzten Hybridorbitale an C-1 gleiche Hybridisierung besitzen.

<sup>45)</sup> M. Randić und Z. B. Maksić, Chem. Rev. **72**, 43 (1972).

<sup>46)</sup> J. A. Pople und D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw Hill Book Co., New York 1970.

bestimmten  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten über eine Bindung mit gutem Ergebnis abgeleitet werden kann. Für (1) gilt dabei  $K = 550 \pm 50$  Hz, wobei die Unsicherheit den oben erwähnten Sekundäreffekten Rechnung trägt.

Die Vorzeichen der  $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ -Werte konnten wir mit unseren Experimenten nicht bestimmen. Aufgrund anderer Ergebnisse<sup>47)</sup> sind sie jedoch als positiv anzunehmen.

Die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in den Systemen 1—6<sup>48)</sup> sind in Abb. 8 gegen die Ringgröße aufgetragen. Die Sonderstellung des Dreiringes im Fall von  $\delta(1)$  und  $\delta(2)$  wird deutlich.  $\delta(1)$  zeigt einen analogen Verlauf wie die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz in Cycloalkanen<sup>49)</sup>, lediglich sind alle Werte um ca. 5 ppm nach tiefem Feld verschoben.

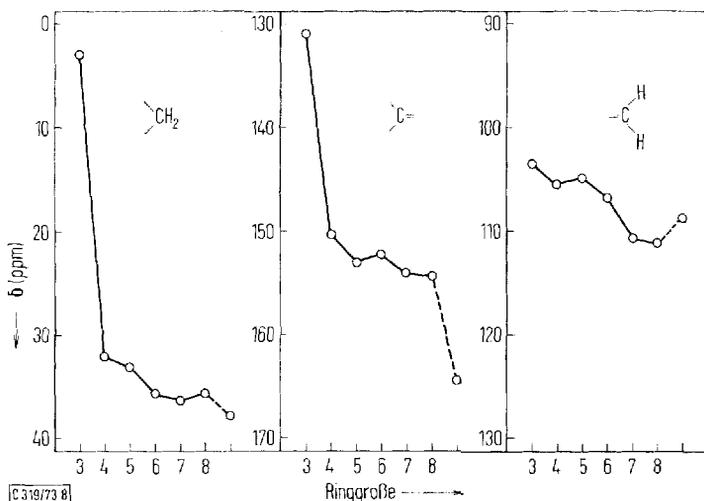


Abb. 8. Chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz in 1—6 in Abhängigkeit von der Ringgröße; auch die Daten von 7 sind eingetragen

Herrn Dr. R. Köster, Mühlheim, und Herrn Dr. H. Rother, Köln, sind wir für die Überlassung von Substanzproben (1, 4) zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der Arbeit durch eine Sachspende.

## Experimenteller Teil

Proben von 1 und 4 wurden uns freundlicherweise überlassen (s. Dank); 2 wurde von der Fa. EGA-Chemic, Steinheim, bezogen. 3 synthetisierten wir nach Standardverfahren aus Cyclopentancarbaldehyd durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion, Acetylierung des entstandenen Alkohols mit Acetanhydrid und anschließende Pyrolyse des Acetats. 5 und 6 erhielt man durch Wittig-Reaktion<sup>50)</sup> aus den Ketonen, 7 wurde wie beschrieben<sup>51)</sup> hergestellt. Die Reinheit der Substanzen wurde gaschromatographisch kontrolliert und war  $>97\%$ .

<sup>47)</sup> R. E. Carhart und J. D. Roberts, *Org. Magn. Resonance* **3**, 139 (1971).

<sup>48)</sup> Die Daten von 2, 3 und 4 waren bereits vermessen: D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **36**, 2757 (1971).

<sup>49)</sup> J. J. Burke und P. C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1870 (1964).

<sup>50)</sup> U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **71**, 260 (1959).

<sup>51)</sup> M. S. Newman, A. Arkell und T. Fukunaga, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2498 (1960).

Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen wurde ein HX-90-Spektrometer der Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe, ausgestattet mit Impulsgenerator, Breitbandentkoppler und Deuteriumstabilisierung, verwendet. Die Spektren wurden im Puls-Fourier-Transform-Verfahren<sup>2)</sup> bei einer Meßfrequenz von 22.628 MHz aufgenommen. Als Datenspeicher und Rechner diente ein Nicolet-Computer vom Typ 290/1083, Bei einer Speicherkapazität von 8 K und einem Meßbereich von 5000 Hz betrug der Fehler in der Frequenzmessung maximal  $\pm 1.22$  Hz. Mindestens 20000, in Einzelfällen bis 60000 Interferogramme wurden bei Impulsbreiten von 6–10  $\mu\text{s}$  akkumuliert. Als Meßzellen dienten 10-mm-Röhrchen. Da es sich bei allen vermessenen Substanzen um Flüssigkeiten handelt, wurde lediglich die zur Feld-Frequenz-Stabilisierung notwendige Menge  $\text{CDCl}_3$  (ca. 25 Vol-%) zugesetzt. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan. Die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  der IR-C=C-Streckschwingungen für **1–4** waren bekannt<sup>15)</sup>, für **5–7** wurden sie mit einem Perkin-Elmer PE 125 IR-Spektrometer vermessen (**5**: 1635, **6**: 1635, **7**: 1617  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>52)</sup>.

<sup>52)</sup> Vgl. auch S. Bank, W. D. Closson und L. T. Hodgins, *Tetrahedron* **24**, 381 (1968).