

Der Mehrwegemechanismus bei ^{13}C - ^{13}C -Fernkopplungskonstanten cyclischer Kohlenwasserstoffe

Martin Klessinger *, Heinrich van Megen und Konrad Wilhelm

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 10. April 1981

Die ^{13}C - ^{13}C -Fernkopplungskonstanten von Methylcycloalkanen, Methylcycloalkenen und Methylencycloalkanen wurden bestimmt und durch Inkremente für die verschiedenen Kopplungswege und zusätzliche Regeln für die Abhängigkeit dieser Inkremente von Bindungs- und Interplanarwinkeln interpretiert. Auf diese Weise konnte die Unabhängigkeit der verschiedenen Kopplungswege und die algebraische Additivität ihrer Beiträge zur beobachteten Kopplungskonstante nachgewiesen werden.

The Multi-path Mechanism for ^{13}C - ^{13}C Long-range Coupling Constants of Cyclic Hydrocarbons

The ^{13}C - ^{13}C long-range coupling constants of methylcycloalkanes, methylcycloalkenes and methylenecycloalkanes were determined and interpreted using increments for different types of coupling paths and additional rules in order to take into account the dependence of these increments on bond and dihedral angles. This leads to the conclusion that the individual coupling paths are independent and that an algebraic additivity exists for their contributions to the observed coupling constant.

Durch die Entwicklung neuer Spektrometer und Meßtechniken¹⁾ ist heute auch die Bestimmung von ^{13}C - ^{13}C -Fernkopplungskonstanten an unmarkierten Verbindungen möglich. Um den auf diese Weise gewonnenen Informationsgehalt ausnutzen zu können, gilt es, ähnliche Gesetzmäßigkeiten zwischen der Größe der Kopplungskonstanten und der Molekülstruktur aufzufinden, wie sie bereits für ^1H - ^1H - und ^{13}C - ^1H -Kopplungen bekannt sind. Von besonderem Interesse sind dabei für vicinale Kopplungskonstanten Substituenteneffekte^{2,3)} und Beziehungen zum Interplanarwinkel der C–H-Bindungen⁴⁾, wie sie zuerst von Karplus⁵⁾ für H-H-Kopplungen aufgefunden wurden; bei geminalen Kopplungskonstanten interessieren auch Beziehungen zum Valenzwinkel²⁾ und zum s-Charakterprodukt²⁾, entsprechend den in Analogie zu den Ergebnissen von Frei und Bernstein⁶⁾ sowie Muller und Pritchard⁷⁾ auch für geminale C-H-Kopplungen⁸⁾ beobachteten Zusammenhängen.

Auf der Grundlage dieser zum Teil durch theoretische Rechnungen abgeleiteten Strukturbeziehungen hatten wir kürzlich gezeigt^{2,9)}, daß die ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten kleiner Ringe sich zwanglos unter der Annahme eines Mehrwegemechanismus erklären lassen^{9,10)}. Insbesondere ist die geminale Kopplung im Cyclobutanring dem Betrag nach etwa doppelt so groß und die berechnete Kopplung zwischen den Brücken-

Chem. Ber. 115 (1982)

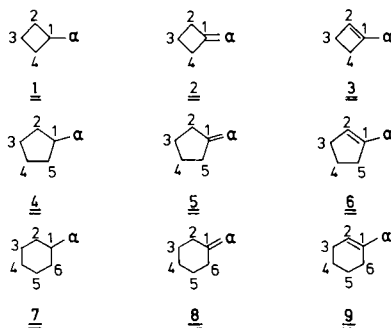
kopfatomen des Bicyclo[1.1.1]pentans¹¹⁾ etwa dreimal so groß, wie man für einen einzelnen Kopplungsweg über zwei Bindungen bei der entsprechenden Geometrie erwarten würde.

Diese Daten legen eine algebraische Additivität der Beiträge verschiedener möglicher Kopplungswege nahe. Um einen solchen Mehrwegemechanismus nachzuprüfen, haben *Marshall* et al.¹⁰⁾ Modellverbindungen herangezogen, in denen jeweils ein Kopplungswege fehlt. Die hiermit verbundenen Strukturänderungen sind jedoch zum Teil so schwerwiegend, daß nur in grober Näherung eine Additivität der Beiträge verschiedener Kopplungswege beobachtet werden konnte.

Wir haben daher in der vorliegenden Arbeit einen anderen Weg beschrritten und die Additivität der Beiträge verschiedener Kopplungswege dadurch geprüft, daß wir ausgehend von Methylcycloalkanen den einen der beiden möglichen Kopplungswege weitgehend konstant gehalten und den anderen verändert haben. Dies wird hier durch eine Variation der Hybridisierung der im Kopplungsweg enthaltenen C-Atome oder durch eine Variation der Größe des Kopplungsweges erreicht. Die Einführung von Heteroatomen und das Hinzufügen eines weiteren Kopplungsweges werden wir in einer späteren Arbeit behandeln¹²⁾.

^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten

In dieser Arbeit werden die cyclischen Kohlenwasserstoffe **1**–**9** untersucht und diskutiert, wobei die Numerierung der Atome so gewählt wurde, daß vergleichbare Kopplungskonstanten die gleichen Symbole erhalten.



Die für die Verbindungen **2**–**9** beobachteten ^{13}C -chemischen Verschiebungen und die ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für die meisten Verbindungen sind die chemischen Verschiebungen¹³⁾ und bei einigen auch die Kopplungen $^1J(\text{C},\text{C})$ über eine Bindung¹⁴⁾ bereits bekannt. Messungen der Fernkopplungen lagen lediglich für **6**¹⁰⁾ und **9**¹⁵⁾ vor; die Übereinstimmung ist gut, nur für $^2J(\text{C}-1, \text{C}-4)$ in **6** wurde eine Abweichung von 0.8 Hz gegenüber dem Literaturwert beobachtet, die nicht innerhalb der Fehlergrenze liegt. Die Daten für **1** wurden aus einer früheren Arbeit¹⁶⁾ übernommen.

Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten können aus den vorliegenden Daten nicht erhalten werden. Bei der Interpretation werden daher Vorzeichen für die Kopplungs-

konstanten angenommen, die aufgrund des Mechanismus der indirekten Spin-Spin-Kopplung und der bei anderen Verbindungen beobachteten Gesetzmäßigkeiten^{17,18)} plausibel sind.

Tab. 1. ¹³C-¹³C-Kopplungskonstanten [Hz] und (in Klammern) ¹³C-chemische Verschiebungen [ppm]
B: beobachtetes Atom

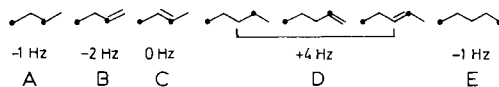
Verb.	Kohlenstoff-Nr. a)						α
	1	2	3	4	5	6	
2	B (150.1)	33.5 (32.3)	11.8 (17.1)				73.1 (105.4)
3	B (146.2)	85.4 (128.3)	8.0 (26.7)	31.7 (32.9)			42.8 (16.6)
4	2.8 (35.1)	33.1 (35.2)	B ^{b)} (25.8)				— (20.9)
5	B (152.7)	39.7 (33.3)	1.6 (27.1)				73.9 (105.1)
6	B ^{b)} (140.2)	71.7 (124.7)	5.1 (33.2)	2.6 (24.4)	38.3 (37.3)		44.5 (16.4)
7	B (33.3)	32.6 (36.0)	<1.6 (27.0)	2.1 (26.9)			34.2 (23.1)
8	B (149.6)	39.7 (35.9)	<1.0 (28.9)	3.0 (26.9)			72.1 (107.0)
9	B ^{b)} (133.8)	72.8 (121.6)	1.1 (25.8)	5.1 (23.0)	2.0 (23.6)	39.6 (30.5)	44.8 (23.9)

a) Numerierung der Atome siehe Formeln. — b) Durch Beobachtung eines anderen Atoms wurden noch folgende Kopplungskonstanten ermittelt: 4: An C-1, $J(\text{C-1, C-}\alpha) = 36.3$ Hz; 6: An C-2, $J(\text{C-2, C-3}) = 40.4$ Hz; 9: An C-2, $J(\text{C-2, C-3}) = 41.0$ Hz.

Diskussion der Ergebnisse











































Die hier erhaltenen Fernkopplungskonstanten bieten ein hinreichendes Material, um die Annahme einer algebraischen Additivität der Einzelkopplungskonstanten überprüfen zu können.

Tatsächlich lassen sich alle in Tab. 1 angegebenen Fernkopplungskonstanten durch fünf Inkremente A – E für die verschiedenen Kopplungswege reproduzieren:



Die Werte für diese Inkremente wurden an Hand der von *Marshall*¹⁵⁾ bestimmten Kopplungskonstanten der offenkettigen Systeme **10** und **11** festgelegt, wobei vor allem der Unterschied zwischen den Inkrementen B und C für eine Kopplung zwischen einem sp³- und einem sp²-hybridisierten C-Atom von Bedeutung ist, der sich in dieser Weise durch SCPT-Rechnungen¹⁹⁾ nicht reproduzieren läßt²⁾. Der Wert für den Beitrag E einer Kopplung über vier Bindungen wurde aus Literaturdaten¹⁷⁾ abgeschätzt.

Tab. 2. Vergleich der aus den Inkrementen berechneten und der gemessenen Fernkopplungskonstanten

Verb.	Einzelinkremente ^{*)}		Summe der Einzelinkremente	J (exp.)
<u>1</u>	 -4.5 A, 1	 -4.5 A, 1	 -9	(-) 8.1
<u>2</u>	 -5.5 B, 1	 -5.5 B, 1	 -11	(-) 11.8
<u>3</u>	 -3.5 C, 1	 -5.5 B, 1	 -9	(-) 8.0
<u>4</u>	 -1 A	 +4 D	 +3	(+) 2.8
<u>5</u>	 -2 B	 +4 D	 +2	(+) 1.6
<u>6</u>	 ±0 C	 +4 D	 +4	(+) 5.1
<u>6</u>	 -2 B	 +4 D	 +2	(+) 2.6
<u>7</u>	 -1 A	 -1 E	 -2	(-) 1.6
<u>7</u>	 +1 D, 2	 +1 D, 2	 +2	(+) 2.1
<u>8</u>	 -2 B	 -1 E	 -3	(-) 1.0
<u>8</u>	 +1.5 D, 2	 +1.5 D, 2	 +3	(+) 3.0
<u>9</u>	 ±0 C	 -1 E	 -1	(-) 1.1
<u>9</u>	 -2 B	 -1 E	 -3	(-) 2.0
<u>9</u>	 +3.5 D, 2	 +1.5 D, 2	 +5	(+) 5.1

*) Die Buchstaben und Ziffern lassen erkennen, aufgrund welcher der Inkremente und Regeln der entsprechende Wert erhalten wurde.

und $J(\text{C-1, C-5})$ in Methylencyclohexan (**8**) wiederum auf den unterschiedlichen Werten der Inkremente B und C und darauf, daß die Einzelkopplungen im Fünfring entgegengesetztes und im Sechsring gleiches Vorzeichen besitzen.

Die unterschiedlichen Werte der Kopplungskonstanten $J(\text{C-1, C-4})$ in den Sechsringverbindungen **7**, **8** und **9** schließlich werden durch Regel 2 erklärt: Da die 3J -Kopplungskonstanten bei einem Interplanarwinkel von 60° ihren Minimalwert besitzen, nehmen in der angegebenen Reihe mit der stetigen Verkleinerung des Interplanarwinkels die 3J -Kopplungskonstanten zu.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Fernkopplungskonstanten von Ringssystemen durch wenige Inkremente und Regeln reproduziert werden, wenn man eine Additivität der Einzelkopplungen voraussetzt. Daß diese Additivität algebraisch ist, ergibt sich daraus, daß man nur unter Berücksichtigung der Vorzeichen gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten erzielt. Da die gleichen Inkremente bei verschiedenen Kopplungskonstanten den gleichen Beitrag zur Gesamtkopplungskonstante leisten, müssen ferner die einzelnen Kopplungswege unabhängig voneinander sein.

Aus der guten Übereinstimmung der über die Inkremente erhaltenen Kopplungskonstanten mit den gemessenen Werten werden weiterhin die den Regeln 1 und 2 zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten für die Abhängigkeit der geminalen Kopplung vom Valenzwinkel²⁾ und der vicinalen Kopplung vom Interplanarwinkel⁴⁾ bestätigt, während die Werte für die Inkremente B und C deutlich machen, daß bei geminalen Kopplungskonstanten die für die Hybridisierungsänderungen der Endatome berechnete lineare s-Charakterbeziehung²⁾ für eine Änderung der Hybridisierung des mittleren C-Atoms nicht gilt.

Experimenteller Teil

Die NMR-Messungen wurden an unmarkierten Verbindungen auf einem WM 300-Impuls-Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker-Physik, Karlsruhe, durchgeführt. Die Aufnahme der ^{13}C -Spektren erfolgte im PFT-Verfahren bei einer Meßfrequenz von 75.47 MHz. Als Meßzellen wurden 5-mm-NMR-Röhrchen benutzt. Die Proben wurden entgast. Als innerer Standard wurde C_6D_6 verwendet (128.00 ppm gegen TMS), das auch gleichzeitig als Deuteriumlock diente. Alle Proben hatten eine Konzentration von 75% in C_6D_6 .

Zur Bestimmung der ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten wurden ^1H -breitbandentkoppelte Teilspektren (Spektrenbreite 1500 Hz) mit 5000–20000 Scans gemessen. Bei 32 K Meßpunkten betrug der Abstand zwischen zwei Meßpunkten 0.09 Hz. Da diese Differenz bei beiden Satelliten einer Kopplung berücksichtigt werden muß, ergibt sich aufgrund dieser Punktdichte eine Meßgenauigkeit von ± 0.2 Hz.

1-Methylcyclobuten (**3**) wurde durch Photoisomerisierung von Isopren nach Crowley²¹⁾ dargestellt. Abweichend von dieser Vorschrift wurden 3.38 g Isopren in 500 ml *n*-Hexan 102 h mit einer 500-W-Lampe der Firma Original Hanau (TQ 718) bestrahlt; die mit einer 1-m-Drehbandkolonne abgetrennte Fraktion mit einer Siedetemperatur bis zu 50°C wurde gaschromatographisch gereinigt (20% Se 30 auf Chromosorb W, 40–60 Mesh, Länge 3 m, Innendurchmesser 6 mm), Identifizierung durch Massen- und NMR-Spektren²²⁾. Ausb. 0.85 g (25%, Lit.²¹⁾ 36%).

Methylencyclobutan (**2**) wurde von der Firma Ega Chemie, Steinheim, die übrigen Verbindungen wurden von der Firma Fluka, Feinchemikalien, Neu-Ulm, bezogen.

- 1) A. Bax, R. Freeman und S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4849 (1980).
- 2) M. Klessinger und M. Stöcker, *Org. Magn. Reson.* (im Druck).
- 3) V. Wray, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 768 (1978).
- 4) J. L. Marshall und D. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8305 (1973); M. Barfield, S. A. Conn, J. L. Marshall, D. E. Müller, ebenda **98**, 6253 (1976); S. Berger, *Org. Magn. Reson.* **14**, 65 (1980).
- 5) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).
- 6) K. Frei und J. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **38**, 1216 (1963).
- 7) N. Müller und D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **31**, 768, 1471 (1959).
- 8) C. J. Jameson und M. C. Damasco, *Mol. Phys.* **18**, 491 (1970).
- 9) M. Stöcker, Dissertation, Univ. Münster 1979.
- 10) J. L. Marshall, L. G. Faehl und R. Kattner, *Org. Magn. Reson.* **12**, 163 (1979).
- 11) J. M. Schulman und M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6295 (1974).
- 12) A. Büscher, Diplomarbeit, Univ. Münster 1980; U. Tecklenborg, Diplomarbeit, Univ. Münster 1981.
- 13) L. F. Johnson und W. C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, J. Wiley & Sons, New York 1972.
- 14) H. Günther und W. Herrig, *Chem. Ber.* **106**, 3938 (1973); O. A. Subbotin und N. M. Sergejev, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 141; H. Booth und J. R. Everett, ebenda **1976**, 278.
- 15) J. L. Marshall und D. E. Müller, *Org. Magn. Reson.* **6**, 395 (1974).
- 16) M. Stöcker und M. Klessinger, *Org. Magn. Reson.* **12**, 107 (1979).
- 17) P. E. Hansen, *Org. Magn. Reson.* **11**, 215 (1978).
- 18) V. Wray, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **13**, 177 (1979).
- 19) A. C. Blizzard und D. P. Santry, *J. Chem. Phys.* **55**, 950 (1971).
- 20) M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1 (1980); M. Barfield, S. E. Brown, E. D. Canada jr., N. D. Ledford, J. L. Marshall, S. R. Walter und E. Yakali, ebenda **102**, 3355 (1980).
- 21) K. J. Crowley, *Tetrahedron* **21**, 1001 (1965).
- 22) D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1276 (1972).

[143/81]