

## Konstitutionsermittlung hochchlorierter organischer Verbindungen durch INADEQUATE- $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie

Hans Bauer<sup>a</sup>, Joachim Buddrus\*<sup>a</sup>, Wolfgang Auf der Heyde<sup>b</sup> und Wolfgang Kimpenhaus<sup>b</sup>

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie<sup>a</sup>,  
Postfach 778, D-4600 Dortmund 1, und

Hüls AG, Zentralbereich Forschung und Entwicklung, Abtlg. Analytik<sup>b</sup>,  
Postfach 13 20, D-4370 Marl

Eingegangen am 31. Oktober 1985

Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplungen, gemessen durch ein- oder zweidimensionale Doppelquantenkohärenz-NMR-Spektroskopie mit der Pulsfolge INADEQUATE, gelingt es nunmehr, (a) die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bekannter hochchlorierter organischer Verbindungen sicher zuzuordnen (1–4) und (b) die Konstitution unbekannter hochchlorierter Verbindungen aufzuklären (5–7, 9–12). Aus den  $^1J_{\text{C}=\text{C}}$ -Werten werden Inkremente hergeleitet, mit denen die  $^1J_{\text{C}=\text{C}}$ -Werte anderer Verbindungen vorhergesagt werden können (Tab. 7).

### Determination of the Constitution of Highly Chlorinated Organic Compounds via INADEQUATE $^{13}\text{C}$ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

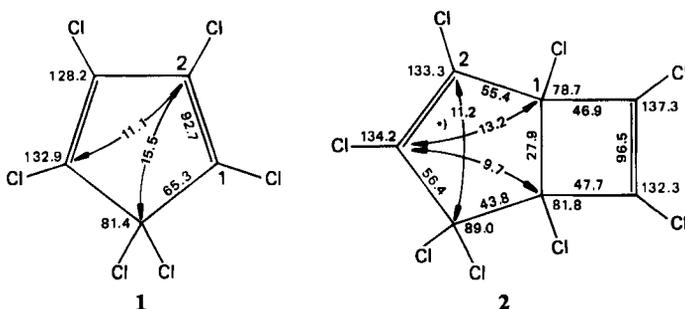
By means of  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -spin-spin couplings obtained by one- or two-dimensional double quantum coherence NMR spectroscopy with the pulse sequence INADEQUATE it is now possible (a) to assign the  $^{13}\text{C}$  NMR signals of known highly chlorinated organic compounds by sure (1–4) and (b) to determine the constitution of unknown highly chlorinated compounds (5–7, 9–12). From the  $^1J_{\text{C}=\text{C}}$  values increments are deduced which allow to predict  $^1J_{\text{C}=\text{C}}$  values of other compounds (Table 7).

Hochchlorierte organische Verbindungen haben erhebliche technische Bedeutung. Die Aufklärung ihrer Struktur durch Kernresonanzspektroskopie bereitet häufig Schwierigkeiten, da wegen der geringen Zahl der verbliebenen Wasserstoffatome keine ausreichenden HH- und CH-Kopplungsinformationen zugänglich sind. Die chemischen Verschiebungen der C-Atome lassen sich in vielen Fällen, insbesondere bei olefinischen Verbindungen, nicht zweifelsfrei interpretieren<sup>1,2)</sup>. Im folgenden wird gezeigt, daß durch Auswertung der  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums die lückenlose Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bekannter Verbindungen und die Ermittlung der Konstitution von unbekanntem gelingt. Zur Erkennung der Satellitensignale wurde die Pulsfolge INADEQUATE<sup>3)</sup> in der ein- oder zweidimensionalen Variante benutzt.

### Signalzuordnungen

Hawkes, Smith und Roberts<sup>1)</sup> haben die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von ca. 40 perchlorierten Olefinen analysiert. Die Signale zahlreicher Verbindungen, z. B. von 1

oder 2, konnten nach dem damaligen Stand der Kernresonanzspektroskopie nicht eindeutig zugeordnet werden. Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale gelingt dies leicht.



\*<sup>1</sup> Satellitensignale sind nicht zu erkennen.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 1 weist zwei Signale im olefinischen Bereich auf (Abb. 1). Das Signal bei  $\delta = 132.9$  ist C-1 zuzuordnen, da es ebenso wie das C-5-Signal bei  $\delta = 81.4$  ein Satellitenpaar mit einer für direkt verknüpfte C-Atome typischen Kopplungskonstanten von  $^1J = 55.3$  Hz aufweist. Bestätigt wird diese Zuordnung durch die deutlich kleinere Fernkopplung zwischen C-2 und C-5 von  $^2J = 15.5$  Hz. Die Zuordnung der Verbindung 2 erfolgte auf analoge Weise. Die  $\delta$ - und  $J$ -Werte von 1 und 2 sind in die Formelbilder eingezeichnet.

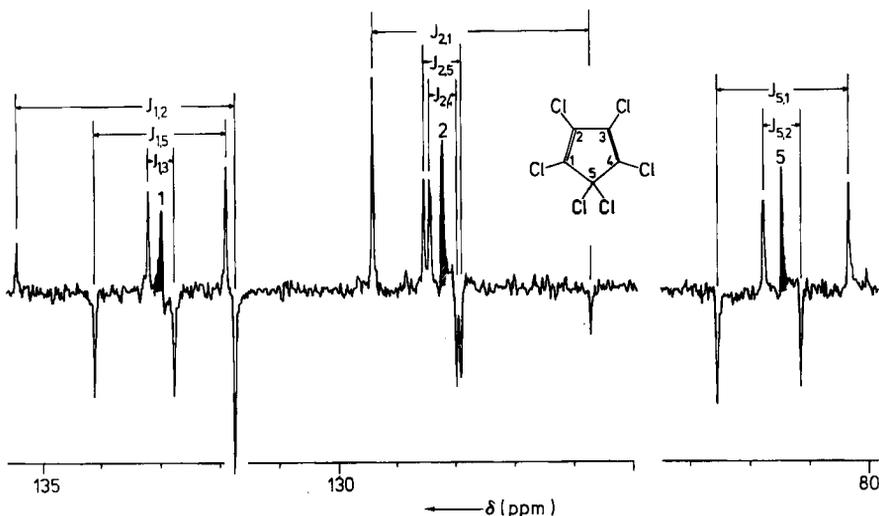


Abb. 1. 1D- $^{13}\text{C}$ -INADEQUATE-NMR-Spektrum von 1 bei 25 MHz. Meßlösung: 2 ml 1, 0.4 ml  $\text{CDCl}_3$  und ca. 10 mg  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (als Relaxationsreagenz). Pulsfolge nach Lit.<sup>3)</sup>; die Wartezeit  $\tau$  beträgt 13.6 ms und ist damit optimiert für  $J = 18, 55$  und  $92$  Hz (entsprechend  $n = 0, 1, 2$  in  $\tau = \frac{2n+1}{4J}$ ). 17664 Durchgänge, Wiederholungsintervall 4.4 s (Gesamtmeßzeit 22 h). Auflösung 0.2 Hz/Datenpunkt

Kürzlich haben wir auf die Schwierigkeit hingewiesen, die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Verbindungen **3** und **4** (Tab. 1) zuzuordnen<sup>2)</sup>. Die Anwendung der INADEQUATE-Technik gestattet auch hier die eindeutige Signalzuordnung der olefinischen C-Atome, die mit Inkrementbetrachtungen nicht möglich war<sup>2)</sup>. Die Zuordnung der beiden olefinischen Signale von **3b** nach konventioneller Methode über die chemischen Verschiebungen allein hätte wahrscheinlich ein falsches Ergebnis geliefert.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm)<sup>2)</sup> und Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{CC}}$  (Hz) in Derivaten von 2,3,4,4-Tetrachlor-3-butensäure (**3**) und Pentachlor-3-butensäure (**4**)

		$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}-\text{CHCl}-\overset{\text{X}}{\text{C}}=\text{O}$						
	X	$\delta$	<i>J</i>	$\delta$	<i>J</i>	$\delta$	<i>J</i>	$\delta$
<b>3a</b>	OH	124.3	<b>107.4</b>	128.5	<b>56.3</b>	58.1	<b>63.5</b>	164.0
<b>b</b>	Cl	127.2	<b>107.3</b>	125.3	<b>57.6</b>	64.6	<b>62.1</b>	164.8
<b>c</b>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	123.5	<b>107.7</b>	127.2	<b>56.4</b>	56.9	<b>66.2</b>	163.3

		$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}_2-\overset{\text{X}}{\text{C}}=\text{O}$						
	X	$\delta$	<i>J</i>	$\delta$	<i>J</i>	$\delta$	<i>J</i>	$\delta$
<b>4a</b>	OH	124.4	<b>109.1</b>	130.8	<b>60.3</b>	82.4	<b>68.2</b>	163.4
<b>b</b>	Cl	126.2	<b>108.9</b>	129.0	<b>62.6</b>	86.8	<b>67.6</b>	162.8
<b>c</b>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	123.8	<b>109.4</b>	130.2	<b>60.6</b>	81.6	<b>71.5</b>	162.4
<b>d</b>	NH <sub>2</sub>	123.5	<b>109.2</b>	129.5	<b>60.9</b>	81.7	<b>55.2</b>	163.6

Zuordnungen von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen über C,C-Kopplungen weisen gegenüber den konventionellen Methoden der Zuordnung folgende Vorteile auf:

- 1) Vergleichsverbindungen werden nicht benötigt.
- 2) Die Ergebnisse sind eindeutig; auch, wenn vereinzelte C,C-Kopplungen nicht beobachtet werden können, etwa zwischen äquivalenten C-Atomen (C-2 und C-3 in 1) oder zwischen C-Atomen ähnlicher chemischer Verschiebung (C-2 und C-3 in 2). Zum Ausbleiben solcher Satellitensignale vgl. Lit.<sup>4)</sup>

## Konstitutionsaufklärungen

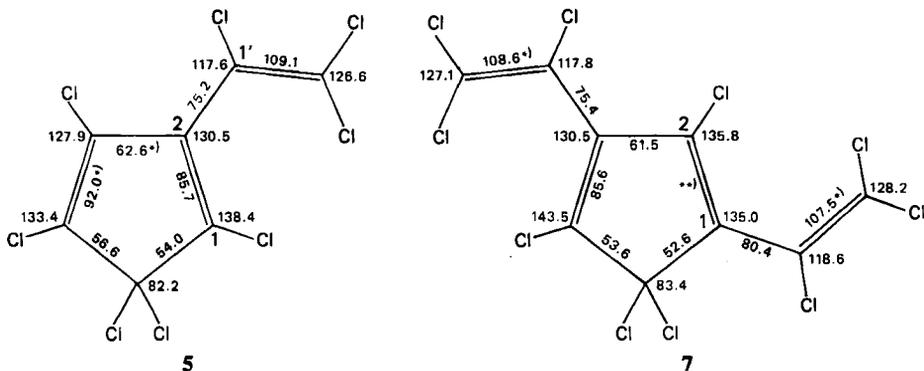
### (Trichlorvinyl)perchlorcyclopentadiene

Die Literatur beschreibt zahlreiche Polychlorverbindungen mit nicht vollständig bekannter Konstitution<sup>1,5a-c)</sup>. Bei der Reaktion zwischen Hexachlorcyclopentadien und Trichlorethen mit Aluminiumchlorid als Katalysator entsteht ein Produktgemisch, das neben einem Bicyclus<sup>1,5a,6)</sup> die Verbindungen **5**, **6** und **7** (oder **8**) enthält. Die Position der Trichlorvinylgruppe konnte nicht bestimmt werden<sup>1,5a)</sup>.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>5</b>	Cl	CCl=CCl <sub>2</sub>	Cl
<b>6</b>	CCl=CCl <sub>2</sub>	Cl	Cl
<b>7</b>	CCl=CCl <sub>2</sub>	Cl	CCl=CCl <sub>2</sub>
<b>8</b>	CCl=CCl <sub>2</sub>	CCl=CCl <sub>2</sub>	Cl

Die Verbindungen wurden durch fraktionierte Destillation, Hochdruckflüssigkeitschromatographie bzw. partielle Hydrolyse isoliert und durch <sup>13</sup>C-INADEQUATE-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Hauptkomponente der Monovinylieung **5** oder **6** zeigt bei  $\delta = 82.2$  eine an der chemischen Verschiebung erkennbare CCl<sub>2</sub>-Gruppe (C-5), deren Signal zwei Satellitenpaare mit den *J*-Werten 54.0 und 56.6 Hz aufweist. Satellitenpaare mit gleicher Aufspaltung beobachtet man auch an den Signalen von C-1 und C-4. Letztere Signale besitzen darüber hinaus nur noch ein weiteres Satellitenpaar. Daraus geht hervor, daß die Hauptkomponente der Monovinylieung Konstitution **5** besitzt. Das Nebenprodukt **6** konnte nur in geringen Mengen isoliert und deshalb durch INADEQUATE nicht untersucht werden. Das konventionelle <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Produktes der Divinylieung zeigt aufgrund der Anzahl der Signale, daß eine unsymmetrische Struktur vorliegt. Auswertung der <sup>13</sup>C,<sup>13</sup>C-Kopplungen ergibt die Konstitution **7**. Die *J*-Werte von **5** und **7** sind in die Formeln eingezeichnet. Somit ist die in Lit.<sup>1)</sup> beschriebene Zuordnung der Signale von C-1' und C-2' in **5** und **7** zu vertauschen.



<sup>\*)</sup> *J*-Werte berechnet aus den  $\delta$ -Werten (Isotopeneffekte vernachlässigt) und den Signalen der inneren Satellitensignale.

<sup>\*\*)</sup> Satellitensignale nicht zu erkennen.

#### (Trichlorethyl)perchlorocyclopentadiene

Bei der Addition von Perchlorocyclopentadien an *trans*-Dichlorethen in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht neben einer bicyclischen Verbindung<sup>1)</sup> ein Gemisch der insektizid wirksamen Ethylcyclopentadien-Verbindungen **9** und **10**<sup>7)</sup>, aus welchem die Hauptkomponente durch partielle Hydrolyse isoliert wurde. Auch hier gibt die Literatur keine Auskunft über die Stellung des Substituenten.

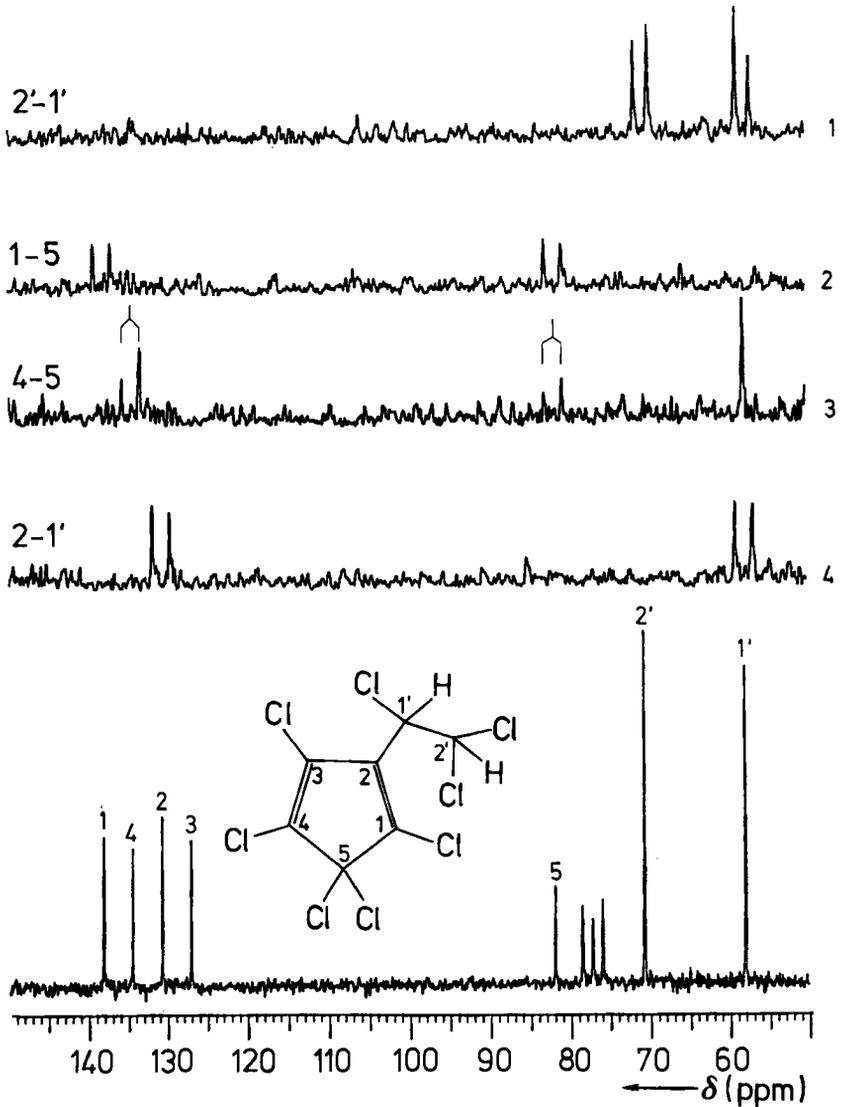
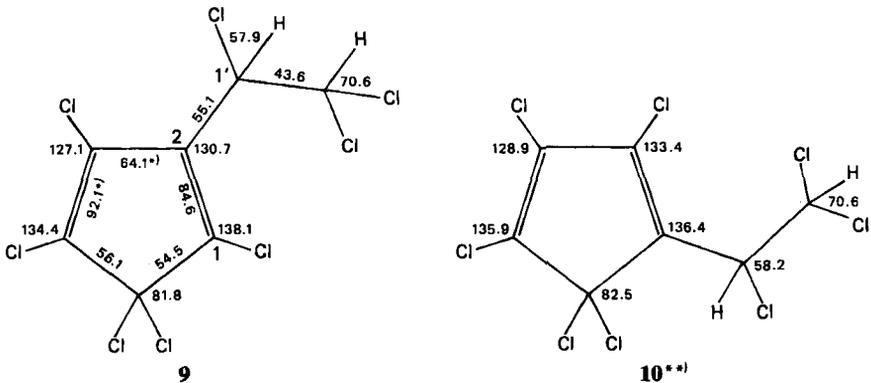


Abb. 2. 2D-<sup>13</sup>C-INADEQUATE-NMR-Spektrum von **9** bei 25 MHz. Meßlösung: 2,5 g **9**, 0,4 ml CDCl<sub>3</sub> und ca. 10 mg Cr(acac)<sub>3</sub>. Pulsfolge nach Lit.<sup>3)</sup>;  $\tau = 5$  ms, optimiert für  $J = 50$  Hz. Aufgenommen 64 Spuren mit je 1024 Durchgängen, Wiederholungsintervall 4 s (Gesamtmeßzeit 66 h). Frequenzbereiche:  $F_2$  (chem. Verschiebung) = 2500 Hz, 2048 Datenpunkte (Auflösung 2,5 Hz/Datenpunkt);  $F_1$  (Doppelquantenfrequenz) = 2500 Hz (Auflösung 39 Hz/Spur). Abgebildet sind nur solche Spuren, die Satellitensignale aufweisen

Versuche, die Struktur durch eindimensionale <sup>13</sup>C-INADEQUATE-NMR-Spektroskopie aufzuklären, mißlingen zunächst, da die Satellitenpaare sich zum Teil überlagerten. Erst die zweidimensionale Variante, bei welcher auf einer NMR-Spur nur korrespondierende Satellitenpaare erscheinen, führte zur Erkennung des

Kohlenstoffgerüsts. Wie man Abb. 2 entnimmt, konnten von den sieben zu erwartenden  $^1J_{CC}$ -Kopplungen vier beobachtet werden. Die Spuren 2 und 3 zeigen, daß die beiden Tieffeldsignale bei  $\delta = 138.1$  und  $134.4$  den C-5 benachbarten C-Atomen zuzuordnen sind. Spur 4 beweist dann, daß eines der beiden anderen olefinischen C-Atome den Substituenten trägt. Die zweidimensionale Messung und die mit ihrer Hilfe auswertbare eindimensionale Aufnahme liefern die in das Formelbild eingetragenen Kopplungskonstanten. Bestätigt wird die Konstitution durch den Singulettcharakter des C-5-Signals (keine C,H-Fernkopplungen) und durch den Kern-Overhauser-Effekt am C-2-Signal.



\*)  $J$ -Werte berechnet wie in 5.

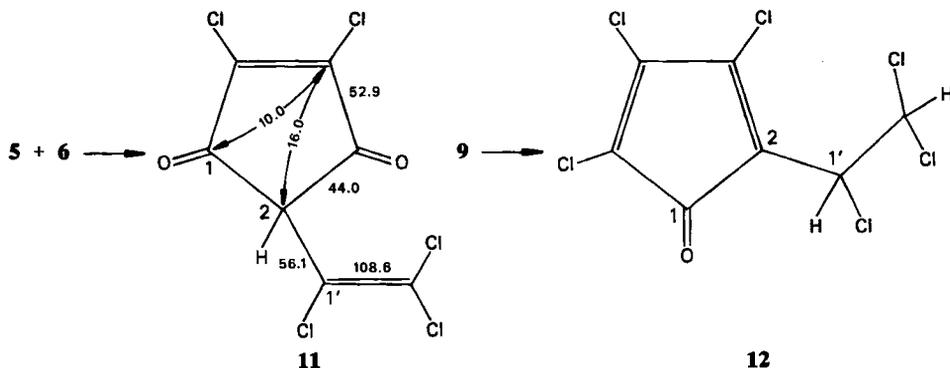
\*\*) Zuordnungen getroffen auf der Basis von chemischen Verschiebungen, der Multiplizität der H-gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -Kerne und des NOE.

Die Nebenkomponente 10 wurde im Gemisch mit 9 untersucht. Die Signalzuordnungen erfolgten auf der Basis der chemischen Verschiebungen, der  $J_{CH}$ -Kopplungskonstanten (s. Exp. Teil) und des NOE.

#### Ungesättigte chlorierte Fünfringketone

Bei der Hydrolyse des Gemisches 5 und 6 mit konz. Schwefelsäure entsteht nach Lit.<sup>5a)</sup> ein orangefarbenes Diketon der Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{HCl}_3\text{O}_2$ , dessen Konstitution nicht aufgeklärt wurde. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum besteht nur aus fünf Signalen. Chemische Verschiebungen und Intensitätsverhältnisse (2 : 2 : 1 : 1 : 1) legen bereits Konstitution 11 nahe. Das 1 D-INADEQUATE-Experiment bestätigt die Strukturformel und liefert darüber hinaus die C,C-Kopplungskonstanten (s. Formelschema).

Die Hydrolyse von 9, hier erstmals beschrieben, liefert das rote Monoketon 12, dessen Konstitution ebenfalls aus dem konventionellen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum hervorgeht. Dieses weist eine C,H-Kopplung zwischen 1'-H und C-1 auf, deren Größe ( $^3J_{CH} = 6.1$  Hz) nur mit einer  $\alpha$ -Substitution vereinbar ist. Bestätigt wird die Struktur durch den Singulettcharakter der C-2- und C-3-Signale (keine C,H-Fernkopplung) und durch den Kern-Overhauser-Effekt am C-5-Signal. Eine INADEQUATE-Messung konnte hier aus Substanzmangel nicht vorgenommen werden.



## C,C-Kopplungskonstanten

### Vergleichsdaten

Die  $^1J_{CC}$ -Kopplungskonstanten aus den vorangegangenen Abschnitten weichen in ihrem Betrag teilweise stark von den aus der Literatur bekannten Daten<sup>8a-c)</sup> ab. Zu ihrem empirischen Verständnis haben wir deshalb auch den Einfluß der Chlorsubstitution an einfachen Verbindungsreihen wie chlorierten Ethenen **13**, Essigsäure-ethylestern **14** und 1,1,2-Trichlorpropenen **15** untersucht (Tab. 2–4).

### Diskussion der Kopplungskonstanten über eine Bindung

Kopplungskonstanten über eine Bindung steigen mit zunehmendem s-Anteil<sup>10)</sup>. Da direkt gebundene elektronegative Substituenten den s-Anteil erhöhen<sup>11)</sup>, ist

Tab. 2. Kopplungskonstanten  $^1J_{CC}$  (Hz) in chlorierten Ethenen

	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	$J$
<b>13a</b>	H	H	H	67.6 <sup>9)</sup>
<b>b</b>	H	H	Cl	77.6
<b>c</b>	H	Cl	Cl	91.0
<b>d</b>	Cl	Cl	Cl	103.0

Tab. 3. Kopplungskonstanten  $^1J_{CC}$  (Hz) in chlorierten Ethylacetaten

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> C — C(O)—OCH <sub>2</sub> — CH <sub>3</sub>	$J$	$J$
<b>14a</b>	H	H	H	59.6	38.5	
<b>b</b>	Cl	H	H	64.6	38.3	
<b>c</b>	Cl	Cl	H	71.8	38.2	
<b>d</b>	Cl	Cl	Cl	78.6	38.1	

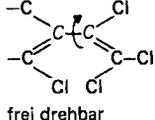
eine Zunahme von  $^1J$  beim Ersatz von H oder C gegen Cl zu erwarten. Diese Zunahme findet sich in den Tabellen 2–4 qualitativ vielfältig bestätigt, ferner in Tab. 5, in welcher Bereiche von  $^1J_{CC}$ -Kopplungskonstanten verschiedener Strukturelemente zusammengefaßt sind. Diese Zunahme steigt allerdings überproportional bei Verbindungen mit höherem Chlorgehalt (Zeilen 1–3 und 7–9 in Tab. 5). Die Zeilen 4, 5 enthalten Kopplungskonstanten einer Einfachbindung zwischen zwei olefinischen C-Atomen, deren direkt gebundene Nachbaratome identisch sind. Dennoch fallen die Werte in zwei deutlich unterschiedliche Bereiche: 61.5–64.1 Hz innerhalb der Fünfringolefine und 75.2–80.4 Hz zwischen Ring und frei drehbarer Trichlorvinylgruppe.

Tab. 4. Kopplungskonstanten  $^1J_{CC}$  (Hz) von 1,1,2-Trichlorpropenen

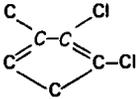
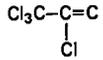
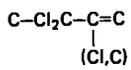
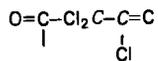
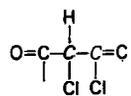
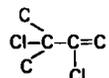
	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	CCl <sub>2</sub> =C=C(Cl)-CX <sup>1</sup> X <sup>2</sup> X <sup>3</sup>	
				J	J
15a	H	H	H	104.8	50.3
b	H	H	Cl	105.8	55.2
c	H	Cl	Cl	106.8	60.8
d <sup>a)</sup>	Cl	Cl	Cl	110.8	68.6

a)  $^2J_{CC} = 7.4$  Hz.

Tab. 5. Erfahrungsbereiche für  $^1J_{CC}$ -Kopplungskonstanten hochchlorierter Verbindungen

Strukturelement	Verbindungen	Bereich $^1J_{CC}$ [Hz]	
<i>sp</i> <sup>2</sup> C– <i>sp</i> <sup>2</sup> C			
1		3, 4, 5, 7, 11, 15	104.8–110.8
2		1, 5, 9 <sup>a)</sup>	92.0–92.7
3		5, 7, 9	84.6–85.7
4		5, 7	75.2–80.4

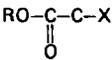
Tab. 5 (Fortsetzung)

5		5, 7, 9	61.5–64.1
6	$-\text{ClC}=\text{CCl}-\text{CO}-\text{C}$	11	52.9
<i>sp<sup>3</sup>C–sp<sup>2</sup>C</i>			
7	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$	14 d	78.6
8	$(\text{C},\text{H})-\text{Cl}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H},\text{R}$	4, 14 c	68.2–71.8
9	$(\text{C},\text{H})-\text{HCIC}-\text{CO}_2\text{H},\text{R}$	3, 14 b	63.5–66.2
10		15 d	68.6
11		1, 2, 5, 7, 9	52.6–56.6
12		4	60.3–62.6
13		3	56.3–57.7
14		2	46.6–47.7

<sup>a)</sup> Die entsprechende Kopplungskonstante der Verbindung 2 ist hier nicht einbezogen, da sie aus zwei Kopplungswegen in einem gespannten Vierring resultiert.

Eine Übersicht des Chlor-Substituenteneffektes in verschiedenen Bindungstypen enthält Tab. 6. Der Einfluß auf  $^1J_{\text{CC}}$  einer Bindung zwischen zwei  $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atomen ist mit 1–2 Hz relativ gering (Zeile 1 in Tab. 6). Er steigt auf 4–8 Hz, wenn ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes C-Atom an der Bindung beteiligt ist (Zeilen 2–4) und wächst schließlich auf 9–12 Hz an, wenn beide C-Atome  $\text{sp}^2$  hybridisiert sind (Zeilen 6, 7). Den höchsten Einfluß stellt man in Säurechloriden fest (Zeile 5).

Tab. 6. Substituenteneffekte  $\Delta^1 J_{CC}$  beim Übergang von C-H  $\rightarrow$  C-Cl

	Bindungstyp (X = H, Cl)	$\Delta^1 J_{CC}$ pro Cl-Atom [Hz]	Literatur
	<i>sp<sup>3</sup>C-sp<sup>3</sup>C</i>		
1	C-C-X	1-2	12)
	<i>sp<sup>2</sup>C-sp<sup>3</sup>C</i>		
2		4-8	Tab. 1,2,5
3		6.6	13)
4		5-7	Tab. 1,2,4
5		16.7	14)
	<i>sp<sup>2</sup>C-sp<sup>2</sup>C</i>		
6		9.2	15)
7	C=C-X	10-12	Tab. 3, auch 13)

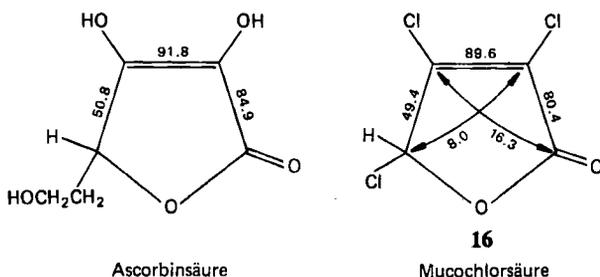
Tab. 7. Abschätzung der Kopplungskonstanten  $^1 J_{CC}$  über die olefinische Doppelbindung gemäß Gleichung  $J_{C=C} = J_0 + \sum_i n_i \Delta J_i$  mit  $J_0 = 67.6$  Hz

Parameter	Bedeutung	Inkrement [Hz]	Standardabweichung $\sigma$ [Hz] (67% Vertrauensber.)
$\Delta J_1$	-Cl	11.8	0.1
$\Delta J_2$	-C- <sup>a)</sup>	1.9	1.0
$\Delta J_3$	-CCl bzw. -C-CO <sub>2</sub> H <sup>b)</sup>	3.0	0.5
$\Delta J_4$	-CCl <sub>2</sub> - <sup>b)</sup>	4.7	0.3
$\Delta J_5$	-CCl <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	7.0	0.7
$\Delta J_6$	-C(C,Cl)=CCl- coplanar	-3.6	0.3
$\Delta J_7$	-C(C,Cl)=CCl- drehbar	5.7	0.4

<sup>a)</sup> sp<sup>3</sup>-C-Atome ohne elektronegativen Substituenten. - <sup>b)</sup> CO<sub>2</sub>H als elektronegativer Substituent am sp<sup>3</sup>-C-Atom hat einen mit Cl vergleichbaren Einfluß.

Eine andere Methode zur Abschätzung von  $^1J_{CC}$ -Daten bieten *Inkrementverfahren*. Im Falle der Kopplungskonstanten über die olefinische Doppelbindung stehen genügend viele Meßwerte zur Verfügung: 20  $J_{CC}$ -Werte im Bereich zwischen 68 und 111 Hz lassen sich durch 7 Parameter ausgehend vom Startwert 67.6 Hz des Ethens durch lineare Regression mit Fehlern von weniger als 1.5 Hz beschreiben (Tab. 7).

Systematische Untersuchungen von Verbindungen mit anderen elektronegativen Substituenten existieren nur für die Hydroxylgruppen<sup>11)</sup> und Alkoxygruppen<sup>8b)</sup>. Eine Gegenüberstellung von Ascorbinsäure<sup>16)</sup> und Mucochlorsäure (**16**) zeigt, daß vergleichbare Elektronegativitäten von Substituenten auch ähnliche Kopplungskonstanten hervorrufen.



### CC-Kopplungen über mehrere Bindungen

Kopplungen über mehr als eine CC-Bindung liegen normalerweise im Bereich von 0–5 Hz<sup>8b,17)</sup>. In bemerkenswertem Gegensatz dazu stehen die Kopplungskonstanten der hier untersuchten Chlorverbindungen. **1**, **2**, **11** und **16** weisen Fernkopplungen zwischen 9.7 und 16.3 Hz auf. Jede dieser Kopplungen geht aus Beiträgen zweier Kopplungswege hervor<sup>18)</sup>, was eine Deutung erschwert. Wie wir kürzlich gezeigt haben, weisen Carbonylverbindungen, deren Carbonylgruppe von Chloratomen flankiert ist, noch größere Fernkopplungen, z. T. bis zu 64 Hz, auf<sup>19)</sup>.

Die Autoren danken Herrn Dr. T. Kämpchen, Marburg, für seine Hilfe bei der Spektrometernmodifizierung zur verbesserten Aufnahme von INADEQUATE- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.

### Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: JEOL FX-100- und Bruker WM-250-Gerät, 25 bzw. 63 MHz. Aus der digitalen Auflösung wird der Fehler für die  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten auf  $\pm 0.2$  Hz geschätzt. Zur Verringerung der Relaxationszeiten von quartären C-Atomen wurde z. T. 0.1–1 Gew.-% Chromacetylacetonat zugesetzt. – Massenspektren: Varian MAT CH 4. – IR-Spektren: Nicolet 60 SX FTIR. – Gaschromatographische Reinheitsprüfungen: 25 m Quarzkapillaren SE 54 mit FID (ungeeichte Flächen-%).

Aus dem Handel bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet wurden: Hexachlorcyclopentadien (**1**), Chlorethen (**13b**), 1,1-Dichlorethen (**13c**), Trichlorethen (**13d**), Essigsäure-ethylester (**14a**), Chloressigsäure-ethylester (**14b**), Dichloressigsäure-ethylester (**14c**), Trichloressigsäure-ethylester (**14d**), Hexachlorpropen (**15d**) und Mucochlorsäure (**16**). Nach

Literaturangaben wurden hergestellt: 2,3,4,4-Tetrachlor-3-butensäure und Derivate (**3a–c**)<sup>2</sup>, 2,2,3,4,4-Pentachlor-3-butensäure und Derivate (**4a–c**)<sup>2</sup>.

*1,2,3,4,4,5,6,7-Octachlorbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (2)*: Die Darstellung erfolgte nach Lit.<sup>5a</sup>). Bei der HCl-Abspaltung aus der Vorstufe wurde soviel Base zugegeben, bis die Lösung schwach alkalisch reagierte. Dazu wurde etwas mehr als die äquimolare Menge benötigt.

Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (**1**) mit Trichlorethen zu den Pentachlor(trichlorvinyl)cyclopentadienen **5** und **6**: Darstellung nach Lit.<sup>5a</sup>) ergab das Gemisch aus Pentachlor-2-(trichlorvinyl)-1,3-cyclopentadien (**5**), Pentachlor-1-(trichlorvinyl)-1,3-cyclopentadien (**6**) und 1,2,3,4,4,5,6,7,7-Nonachlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en. Durch Destillation über eine 30-cm-Spaltröhrenkolonne konnte die bicyclische Verbindung von dem Gemisch der Perchlorvinylcyclopentadiene abgetrennt werden. Das 2:1-Gemisch von **5** und **6** wurde durch HPLC (Säule: Latek C6 (5 µm), 25 cm × 3 mm) mit Acetonitril/Wasser (1:1) und UV-Detektion bei 313 nm analysiert. UV-Daten: **5** λ<sub>max</sub> = 326, 289 nm, **6** λ<sub>max</sub> = 325 nm. Durch Verdopplung der Trichlorethenmenge und Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 h wurde nach Destillation mit einer Spaltröhrenkolonne (Länge 30 cm) ein Gemisch der Perchlorvinylcyclopentadiene erhalten, das zu 90% aus **5** bestand.

**6**: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 137.6 (= CCl), 135.2 (C-1), 134.2 (= CCl), 128.0 (C-2', = CCl), 118.3 (C-1'), 82.0 (C-5).

*Tetrachlor-1,3-bis(trichlorvinyl)-1,3-cyclopentadien (7)*: 10 g des Gemisches der Perchlorvinylcyclopentadiene **5**, **6** und 2.5 g Aluminiumchlorid wurden unter Rühren bei 50–60°C innerhalb von 6 h mit der äquimolaren Menge Trichlorethen versetzt und die Reaktionsmischung anschließend 72 h bei dieser Temp. gehalten. Nach Aufarbeiten erhielt man 6.5 g eines nicht getrennten Destillats (95–100°C/0.001 Torr), das laut GC zur Hälfte das gewünschte Produkt **7** enthielt. Die Reaktionsmischung wurde mit Schwefelsäure analog Lit.<sup>6</sup>) hydrolysiert. Durch zweimalige Säulenchromatographie an Kieselgel (Tetrachlormethan/*n*-Heptan 8:2 v/v bzw. Isooctan) wurde **7** als Fraktion mit dem größten R<sub>F</sub>-Wert isoliert.

Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (**1**) mit Dichlorethen zu den Pentachlor(1,2,2-trichlorethyl)cyclopentadienen **9** und **10**: Die Durchführung nach Lit.<sup>7</sup>) ergab, abhängig von der Ausgangsverbindung (*cis*- oder *trans*-Dichlorethen) und Temperatur, Gemische aus Pentachlor-1-(1,2,2-trichlorethyl)-1,3-cyclopentadien (**10**), Pentachlor-2-(1,2,2-trichlorethyl)-1,3-cyclopentadien (**9**) und 1,2,3,4,4,5,6,7-Octachlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Zur Isolierung von **9** wurde das Reaktionsprodukt aus *trans*-Dichlorethen, hergestellt bei Raumtemp. in 40 h, destilliert (Sdp. 75–80°C/0.001 Torr) und anschließend 4 h bei 100°C mit Schwefelsäure analog Lit.<sup>7</sup>) hydrolysiert. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Tetrachlormethan/*n*-Heptan 8:2 (v/v)) wurde **9** als am wenigsten polare Fraktion von den Ketonen abgetrennt. Die nachfolgende rote Ketonfraktion wurde als **12** identifiziert.

**9**: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ-Werte s. Formelbild; <sup>3</sup>J<sub>C-1,H</sub> = 5.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-2,H</sub> = 4.3, <sup>3</sup>J<sub>C-3,H</sub> = 6.7, <sup>1</sup>J<sub>C-2,H</sub> = 182.6, <sup>2</sup>J<sub>C-2,H</sub> = 6.6, <sup>1</sup>J<sub>C-1,H</sub> = 159.0.

**10**: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ-Werte s. Formelbild; <sup>2</sup>J<sub>C-1,H</sub> = 6.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-2,H</sub> = 7.0, <sup>3</sup>J<sub>C-5,H</sub> = 5.5, <sup>1</sup>J<sub>C-1,H</sub> = 157.8.

*4,5-Dichlor-2-(trichlorvinyl)-4-cyclopenten-1,3-dion (11)* wurde durch Hydrolyse der Octachlorvinylcyclopentadiene **5** und **6** nach Lit.<sup>5a</sup>) erhalten. Aus 20 g **5** und **6** wurden 2.0 g **11** als gelbliche Nadeln vom Schmp. 96°C (Pentan) isoliert. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 185.2 (<sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 6.7 Hz, C-1, -3), 151.9 (s, C-4, -5), 126.3 (<sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 4.3, C-2'), 120.4 (<sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 6.1, C-1'), 57.1 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 134.9, C-1).

**Trichlor-2-(1,2,2-trichlorethyl)-2,4-cyclopentadien-1-on (12):** Die Darstellung erfolgte durch Hydrolyse von **9** analog Lit.<sup>6)</sup> und Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Tetrachlormethan/*n*-Heptan (8:2) (v/v). **12** wurde als zweite Fraktion mit 20% Ausb. erhalten. Das nicht kristallisierende rote Öl ist unter Lichteinwirkung nicht stabil, jedoch als verdünnte Lösung in  $\text{CCl}_4$  in der Kälte einige Tage haltbar. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 183.5$  ( $^3J_{\text{CH}} = 6.1$  Hz, C-1), 149.6 ( $^3J_{\text{CH}} = 5.5$ , C-4), 142.9 (s, C-3), 121.8 ( $^2J_{\text{CH}} = 4.3$ , C-5), 120.8 (s, C-2), 70.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 184.9$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 6.7$ , C-7), 56.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 158.7$ ,  $^2J_{\text{CH}} = 2.4$ , C-6). – MS (70 eV) für  $^{35}\text{Cl}$ :  $m/z = 276$  (20%,  $[\text{M} - 4 \text{Cl}]^+$ ). Die Intensitäten der Signale bei  $m/z$  276, 278, 280 und 282 stimmen mit den theoretischen Intensitäten für  $\text{Cl}_5$  überein.

**1,1,2-Trichlor-1-propen (15a):** In Anlehnung an Lit.<sup>20)</sup> entsteht **15a** aus 1,1,1,2-Tetrachlorpropan mit wäbrig-glycolischer Kalilauge. Nach Redestillation (118°C) ergab sich für **15a** eine Reinheit von ca. 98%. – IR: 2926  $\nu_{\text{CH}}$ , 1615  $\nu_{\text{C=C}}$ , 1437, 1379, 1137, 1125, 1034, 1018, 930, 925  $\nu_{\text{CCl}}$ , 882, 802, 760  $\nu_{\text{CCl}}$   $\text{cm}^{-1}$ . – MS übereinstimmend mit Daten in Lit.<sup>21)</sup>. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.13$  (s,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 128.13$  ( $^2J_{\text{CH}} = 7.5$  Hz,  $-\text{CCl}=\text{C}$ ), 117.3 ( $^3J_{\text{CH}} = 6.5$ ,  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}$ ), 23.2 ( $^1J_{\text{CH}} = 131.4$ ,  $\text{CH}_3$ ).

**1,1,2,3-Tetrachlor-1-propen (15b):** Aus 1,1,2,2,3-Pentachlorpropan<sup>22)</sup> mit wäbriger Natronlauge<sup>23)</sup> entsteht **15b** nach Redestillation bei 164°C/757 Torr mit ca. 95% Reinheit (GC). – IR: 2980  $\nu_{\text{CH}}$ , 1597  $\nu_{\text{C=C}}$ , 1492, 1267, 1190, 1117, 956, 918  $\nu_{\text{CCl}}$ , 765, 716  $\nu_{\text{CCl}}$ , 590  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.46$  (s,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 128.7$  ( $^2J_{\text{CH}} = 4.0$  Hz,  $-\text{CCl}=\text{C}$ ), 123.1 ( $^3J_{\text{CH}} = 5.8$ ,  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}$ ), 44.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 155.9$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ).

**1,1,2,3,3-Pentachlor-1-propen (15c):** Gemäß Lit.<sup>23)</sup> entsteht **15c** aus 1,1,2,2,3,3-Hexachlorpropan mit wäbriger Natronlauge, und man erreichte nach Redestillation eine Reinheit von ca. 97% (GC). – IR: 3021  $\nu_{\text{CH}}$ , 1584  $\nu_{\text{C=C}}$ , 1206, 1141, 943  $\nu_{\text{CCl}}$ , 831, 755  $\nu_{\text{CCl}}$ , 698, 611  $\text{cm}^{-1}$ . – MS übereinstimmend mit Daten in Lit.<sup>21)</sup>. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.98$  ( $\text{CHCl}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ <sup>2)</sup> ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 130.5$  ( $-\text{CCl}=\text{C}$ ), 121.9 ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}$ ), 66.8 ( $\text{CHCl}_2$ ).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 77-47-4 / 2: 34004-45-0 / 3a: 2892-54-8 / 3b: 2892-48-0 / 3c: 2892-61-7 / 4a: 85743-61-9 / 4b: 680-52-4 / 4c: 75147-20-5 / 4d: 85743-62-0 / 5: 100765-27-3 / 6: 100765-28-4 / 7: 100765-33-1 / 9: 100765-29-5 / 10: 100765-30-8 / 11: 100765-31-9 / 12: 100765-32-0 / 13b: 75-01-4 / 13c: 75-35-4 / 13d: 79-01-6 / 14a: 141-78-6 / 14b: 105-39-5 / 14c: 531-15-9 / 14d: 515-84-4 / 15a: 21400-25-9 / 15b: 10436-39-2 / 15c: 1600-37-9 / 15d: 1888-71-7 / 1b: 766-40-5 /  $\text{Cl}_3\text{CCHClCH}_3$ : 812-03-3 /  $\text{Cl}_2\text{CHCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ : 16714-68-4 /  $\text{Cl}_2\text{CHCCl}_2\text{CHCl}_2$ : 15600-01-8

<sup>1)</sup> G. E. Hawkes, R. A. Smith und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **39**, 1276 (1974).

<sup>2)</sup> W. Kimpenhaus und W. Auf der Heyde, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 378.

<sup>3)</sup> A. Bax, R. Freeman und S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4849 (1980); A. Bax und R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **43**, 478 (1981).

<sup>4)</sup> A. Bax und R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **41**, 507 (1980).

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> J. S. Newcomer und E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 952 (1949). – <sup>5b)</sup> H. J. Prins, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **65**, 455 (1946). – <sup>5c)</sup> H. E. Ungnade und E. T. McBee, *Chem. Rev.* **58**, 249 (1958).

<sup>6)</sup> A. Roedig und L. Hörnig, *Liebigs Ann. Chem.* **598**, 208 (1956).

<sup>7)</sup> Ruhrchemie AG (Erf. H. Feichtinger und H. W. Linden), D.B.P. 972904 und 1050332 (1959) [*Chem. Abstr.* **55**, 5380b,c (1961)]; U.S. Pat. 2921097 (1960) [*Chem. Abstr.* **54**, 9196d (1960)].

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> V. Wray, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 13, S. 177, Pergamon Press, Oxford 1979. – <sup>8b)</sup> H. O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun,  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, S. 446, Thieme Verlag, Stuttgart 1984. – <sup>8c)</sup> P. E. Hansen, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **11A**, 66 (1981); V. Wray und P. E. Hansen, ebenda **11A**, 99 (1981).

- <sup>9)</sup> R. M. Lynden-Bell und N. Sheppard, Proc. R. Soc. London, Ser. A **269**, 385 (1962).  
<sup>10)</sup> K. Frei und H. J. Bernstein, J. Chem. Phys. **38**, 1216 (1963).  
<sup>11)</sup> M. Stöcker, Monatsh. Chem. **113**, 1415 (1982).  
<sup>12)</sup> V. J. Bartuska und G. E. Maciel, J. Magn. Reson. **5**, 211 (1971).  
<sup>13)</sup> V. J. Bartuska und G. E. Maciel, J. Magn. Reson. **7**, 36 (1972).  
<sup>14)</sup> G. A. Gray, P. D. Ellis, D. D. Traficante und G. E. Maciel, J. Magn. Reson. **1**, 41 (1969).  
<sup>15)</sup> V. Wray, L. Ernst, T. Lund und H. J. Jacobsen, J. Magn. Reson. **40**, 55 (1980).  
<sup>16)</sup> S. Berger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 1252.  
<sup>17)</sup> P. E. Hansen, Org. Magn. Reson. **11**, 215 (1978).  
<sup>18)</sup> M. Klessinger, H. van Megen und K. Wilhelm, Chem. Ber. **115**, 50 (1982).  
<sup>19)</sup> H. Bauer, J. Buddrus, W. Auf der Heyde und W. Kimpenhaus, Angew. Chem. **97**, 860 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 854 (1985).  
<sup>20)</sup> A. Kirrmann und B. Oestermann, Bull. Soc. Chim. Fr. **1948**, 168.  
<sup>21)</sup> E. Stenhagen, S. Abrahamsson und F. W. McLafferty, Registry of Mass Spectral Data, Vol. 1, S. 348, J. Wiley & Sons, New York 1974.  
<sup>22)</sup> E. Flickinger und S. Winderl, D.B.P. 1238006 (1963) [Chem. Abstr. **67**, 63714q (1967)].  
<sup>23)</sup> W. Chin-Hsien, Synthesis **1982**, 494.

[253/85]