

# Unterscheidung symmetrisch substituierter Kohlenstoffringe durch $^{13}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplung. Vergleich von herkömmlicher und INADEQUATE- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Joachim Buddrus\*, Hans Bauer und Helmut Herzog

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie,  
Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, D-4600 Dortmund 1

Eingegangen am 3. August 1987

$^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplungen gestatten eine einfache Unterscheidung symmetrisch substituierter Kohlenstoffringe. Man zählt Anzahl und Verhältnis der  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Satellitenpaare im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und kann z. B. bei Photodimerisierungen zwischen Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Produkten unterscheiden. Es wird die Aussagekraft der herkömmlichen mit der INADEQUATE- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie verglichen.

Substituierte Kohlenstoffringe mit bestimmten Symmetrieeigenschaften sind oft schwierig voneinander zu unterscheiden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als die wichtigste strukturanalytische Methode führt nur dann zum Ziel, wenn Wasserstoff im Ring vorhanden ist<sup>1)</sup>, und selbst dort treten Schwierigkeiten auf<sup>2,3)</sup>. Im folgenden wird eine Methode zur Unterscheidung symmetrisch substituierter Kohlenstoffringe beschrieben, die allein auf der  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplung beruht. Die Methode eignet sich u. a. zur Unterscheidung von Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Produkten aus Photodimerisierungen von substituierten Alkenen.

Ist ein  $^{13}\text{C}$ -Kern A mit einem zweiten gleicher chemischer Verschiebung verbunden, so beobachtet man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum keine Aufspaltung des Signals durch Kopplung ( $A_2$ -Spinsystem). Ist ein  $^{13}\text{C}$ -Kern A mit einem zweiten  $^{13}\text{C}$ -Kern X verbunden, tritt Aufspaltung der Signale ein ( $AX$ -Spinsystem). Die Signale sind weitgehend symmetrisch zu den ca. 200mal größeren Signalen der jeweils isolierten  $^{13}\text{C}$ -Kerne A und X angeordnet und werden im folgenden Satellitenpaare genannt. Tritt der Kern X mit doppelter Häufigkeit auf, besitzen die Satellitenpaare auch doppelte Intensität. Schema 1 zeigt, wie man auf Grund der Anzahl und

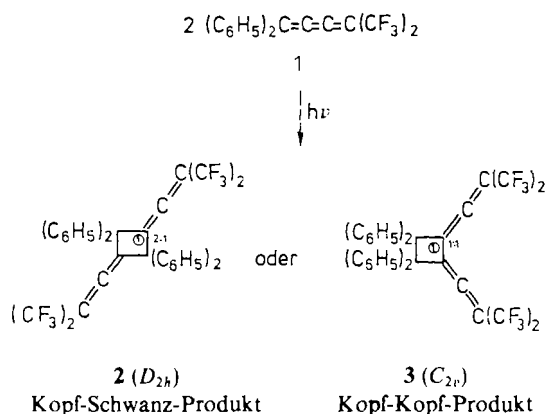
## Distinction of Symmetrically Substituted Carbocyclic Compounds by $^{13}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$ Spin-Spin Coupling. Comparison of Conventional and INADEQUATE $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy

$^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  spin-spin couplings allow an easy distinction of symmetrically substituted carbocyclic compounds. On the basis of the number and ratio of  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  satellite pairs, for instance head to head and head to tail products of photodimerisations can be distinguished. The informations derived from a conventional and an INADEQUATE  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum are compared.

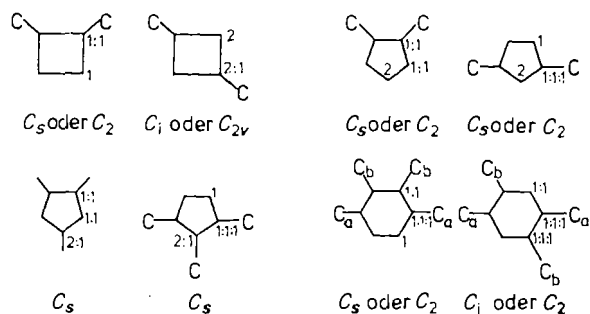
des Intensitätsverhältnisses Konstitutionen voneinander unterscheiden kann. Die Methode soll an drei Beispielen aus der Cyclobutanreihe (zwei davon mit unbekannter Struktur) erläutert werden.

Bei der photochemischen Dimerisierung von **1** entsteht **2** oder **3**<sup>4)</sup>.

Schema 2



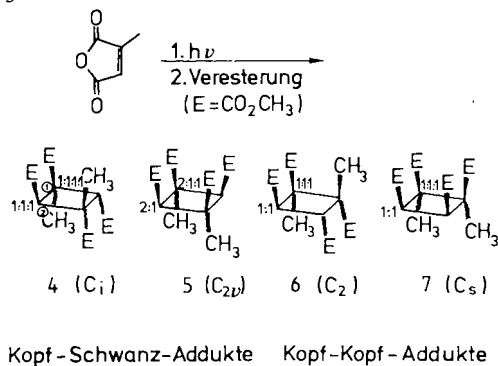
Schema 1



Das C-1-Signal ist von zwei Satellitenpaaren im Verhältnis 2:1 umgeben. Dieses Verhältnis steht nur mit **2** in Einklang, für **3** würde es 1:1 betragen. Die Satellitenpaare von C-2 sind nicht auswertbar, da durch C,H-Fernkopplung verbreitert. (Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Aufnahme erfolgte unter Fluorentkopplung<sup>5)</sup>.) Die Entscheidung zugunsten von **2** steht auch in Einklang mit dem Raman- und IR-Spektrum (Alternativverbot auf Grund des Symmetriezentrums).

Die photochemische Dimerisierung von Methylmaleinsäureanhydrid ergibt ein Produkt, dessen Struktur zunächst ebensowenig geklärt werden konnte wie die des aus diesem Produkt gebildeten Esters (eine der Verbindungen **4–7**)<sup>6)</sup>.

Schema 3



Das C-2-Signal des Esters weist drei Satellitenpaare im Verhältnis 1:1:1 auf (Abb. 1). Daraus folgt Struktur 4 mit *anti*-Kopf-Schwanz-Anordnung. Die Satellitenpaare des C-1-Signals sind weniger aussagekräftig, da sie sich z. T. überlagern. Zur Erhärtung wurde das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Gegenwart des optisch aktiven Verschiebungsreagens  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  aufgenommen. Die Aufspaltung der beiden Methoxy-

oxysignale jeweils in Dubletts beweist, daß dieselben, wie für 4 mit der Punktgruppe  $C_i$  gefordert, paarweise enantiotop sind. (In 5 sind die Methoxygruppen paarweise homotop.) Die Ergebnisse stehen in Einklang mit der Kristallstrukturanalyse<sup>7,8</sup>.

Bei der photochemischen Dimerisierung von 2-Chlorinden (Schema 4) entstehen zwei kristalline Verbindungen, Schmp. 173 und 115°C. Laut Kristallstrukturanalyse handelt es sich bei der höher schmelzenden Verbindung um das *anti*-Kopf-Schwanz-Produkt 8, die niedriger schmelzende konnte nicht zugeordnet werden<sup>9,10</sup>. Das C-2-Signal der nicht zugeordneten Verbindung weist drei Satellitenpaare im Verhältnis 1:1:1 auf (Abb. 2). Daraus folgt Struktur 8 oder 9. Da 8 ausscheidet, hat das Photodimer mit dem Schmp. 115°C die *syn*-Kopf-Schwanz-Anordnung 9. Die Satellitenpaare an C-1 sind wegen teilweiser Überlappung und wegen Verbreiterung durch  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Substitution<sup>11</sup> nicht auswertbar.

Schema 4

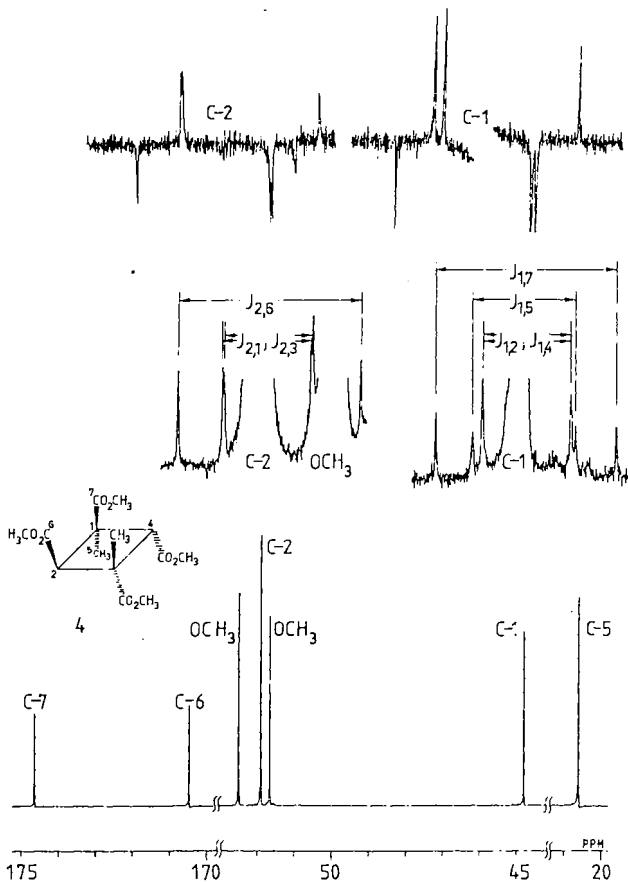
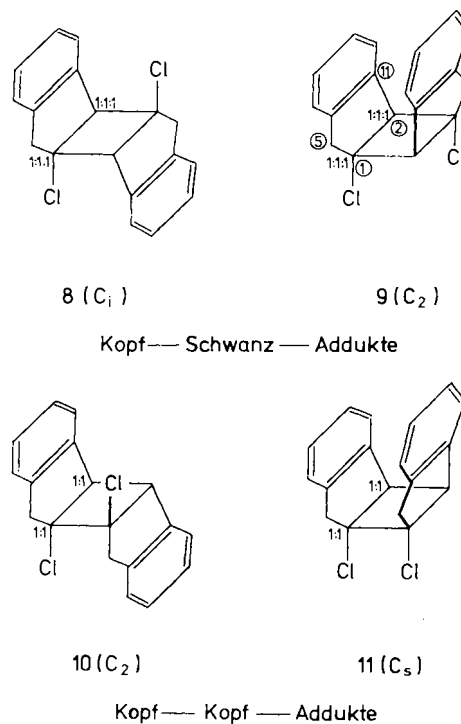


Abb. 1. 100-MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 4 in  $\text{CDCl}_3$ . Unten und Mitte: Übersichtsspektrum bzw. gespreizte Signale; 0,2 g, 13500 Akkumulationen mit 4,5 s Wiederholungsintervall. Linienbreite des C-1-Signals: 0,28 Hz.  $J_{2,6} = 61,7$ ,  $J_{2,1} = 29,8$ ,  $J_{1,7} = 61,3$ ,  $J_{1,5} = 34,6$  Hz. Oben: 1D-INADEQUATE-Spektrum; 0,6 g;  $\tau = 1/(4J)$  ( $J = 45$  Hz); 11392 Akkumulationen mit 12 s Wiederholungsintervall. Das Restsignal von C-1 wurde nicht ausgeschrieben. Die Phasenlage der einzelnen Satellitenpaare ist auf Grund von Off-resonance-Effekten teilweise entgegengesetzt zueinander gerichtet

Ist nicht nur die Anzahl der Satellitenpaare, sondern auch deren Verhältnis zueinander wichtig (vgl. 2 und 3), sollte die Messung unter Bedingungen durchgeführt werden, die auch für die quantitative  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie gelten<sup>12</sup>.

Zur Erkennung der Satellitensignale ist im allgemeinen eine hohe Reinheit erforderlich ( $\geq 99,5\%$ ). Diese erreicht man bei kristallinen Verbindungen meist ohne Schwierigkeit, bei flüssigen Verbindungen sind dagegen oft mühevollere Reinigungsschritte erforderlich. Man umgeht die Reinigung, indem man sich der eindimensionalen INADEQUATE-Pulsfolge<sup>13,14</sup> bedient. Allerdings können Abweichungen vom geforderten Intensitätsverhältnis durch nicht optimal gesetzte Wartezeiten zwischen den Pulsen oder durch Off-

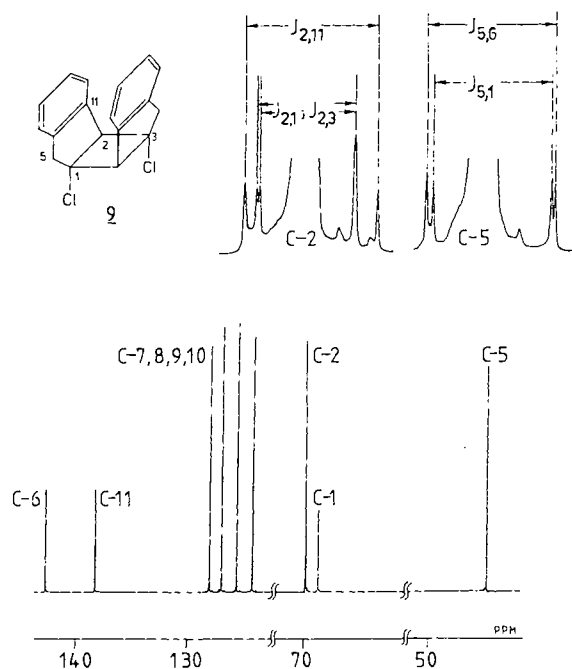


Abb. 2. 100-MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9** (0.6 g) in  $\text{CDCl}_3$ , 80 570 Akkumulationen mit 4.1 s Wiederholungsintervall. Unten: Übersichtsspektrum. Oben: Gespreizte Signale von C-2 und C-5 (letzteres für Vergleichszwecke).  $J_{2,1,1'} = 42.8$ ,  $J_{2,1}$  und  $J_{2,3}$  ca. 31.3,  $J_{5,1} = 38.3$ ,  $J_{5,6} = 41.8$  Hz

resonance-Effekte<sup>15,16</sup> (effektive Hochfrequenz-Feldrichtung über den Meßbereich nicht konstant) eintreten. So zeigt das C-1-Signal von **4** im INADEQUATE-Experiment Satellitenpaare im Verhältnis von ca. 1:1:1 statt wie gefordert 1:1:2 (Abb. 1). Die hier durch Off-resonance-Effekte verursachte Abweichung kann vermieden werden, wenn man mit einem  $90^\circ$ -Puls mißt, der kürzer als der hier verwendete ( $22 \mu\text{s}$  bei 10-mm-Probenröhrchen) ist.

Die Beispiele demonstrieren, daß man durch die Anzahl und das Intensitätsverhältnis von  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Satellitensignalen zwischen Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Verbindungen einfach unterscheiden kann, *gleichgültig, welche Substituenten an den Cyclobutanring gebunden sind*. Konfigurationsunterscheidungen gelingen nur in Ausnahmefällen, nämlich bei Kopf-Schwanz-Produkten der Punktgruppen  $C_1$  bzw.  $C_{2v}$  (nicht  $C_2$ ), vgl. **4** und **5**. Hier wird man zu Untersuchungsmethoden mit chiralen Hilfsstoffen greifen: zur  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie mit optisch aktiven Verschiebungsreagenzien (vgl. **4**) oder zur Chromatographie mit optisch aktiven Phasen<sup>17</sup>.

## Experimenteller Teil

Verbindung **2** wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. R. Jung, Wuppertal, zur Verfügung gestellt<sup>18</sup>; Schmp.  $140.5 - 141.5^\circ\text{C}$  (aus Methanol). **4** wurde nach Lit.<sup>8</sup>) hergestellt (protonenkatalysierte Hydrolyse des entsprechenden Anhydrids) und hintereinander aus Cyclohexan und Methanol umkristallisiert, Schmp.  $74^\circ\text{C}$ . **9** wurde nach Lit.<sup>9</sup>) hergestellt und zweimal aus Methanol umkristallisiert; Schmp.  $117^\circ\text{C}$ .

NMR: Jeol GX 400. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden durch Protonenentkopplung mit Supercyclen erhalten, die Leistung des Entkopplers betrug 8 Watt (bei Datenaufnahme) und 4 Watt (während der Relaxation). Die Halbwertsbreite der Signale von quartären C-Atomen betrug  $0.2 - 0.3$  Hz, die Breite der C-Signale auf Höhe der Satellitensignale  $8 - 10$  Hz. Die Messungen wurden in einem 10-mm-Probenröhrchen durchgeführt, der  $90^\circ$ -Pulswinkel der Multikernsonde betrug  $22 \mu\text{s}$ .

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 14179-66-9 / **1** (dimer): 110744-13-3 / **4**: 15894-22-1 / **9**: 110848-73-2 / Methylmaleinsäureanhydrid: 616-02-4

<sup>1</sup>) R. Anet, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3713.

<sup>2</sup>) W. Metzner, D. Wendisch, *Liebigs Ann. Chem.* **730** (1969) 111.

<sup>3</sup>) H. Ulrich, D. V. Rao, F. A. Stuber, A. A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 1121.

<sup>4</sup>) H. Gotthardt, R. Jung, persönliche Mitteilung.

<sup>5</sup>) Die Autoren danken Herrn F. Behle, Bochum, für die Aufnahme eines  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrums.

<sup>6</sup>) G. O. Schenck, W. Hartmann, S. P. Mannsfeld, W. Metzner, C. H. Krauch, *Chem. Ber.* **95** (1962) 1642.

<sup>7</sup>) D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc., Sect. B*, **1967**, 144.

<sup>8</sup>) H. Ziffer, J. R. Williams, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 920.

<sup>9</sup>) G. W. Griffin, V. Heep, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 4222.

<sup>10</sup>) G. Kaupp in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. 4/5a, S. 325, Thieme, Stuttgart 1975.

<sup>11</sup>) W. Buchner, D. Scheutzow, *Org. Magn. Reson.* **7** (1975) 815.

<sup>12</sup>) D. E. Leyden, R. H. Cox, *Analytical Applications of NMR*, John Wiley, New York 1977.

<sup>13</sup>) A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4849.

<sup>14</sup>) Zusammenfassung: J. Buddrus, H. Bauer, *Angew. Chem.* **99** (1987) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 625.

<sup>15</sup>) M. H. Levitt, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* **50** (1983) 1109; M. H. Levitt, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **18** (1986) 61.

<sup>16</sup>) K. V. Schenker, W. v. Philipsborn, *J. Magn. Reson.* **66** (1986) 219.

<sup>17</sup>) Zur Unterscheidung von Photodimeren mit chiraler Phase durch Gaschromatographie siehe E. Anklam, W. A. König, P. Margaretha, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5851.

<sup>18</sup>) R. Jung, *Dissertation*, Univ. Wuppertal 1986.

[215/87]