

Nachweis: Die getrockneten Platten werden nacheinander mit 1-proz. wässrigem Ammoniummolybdat und 1-proz. Zinn(II)-chlorid in 10-proz. Salzsäure besprüht. Es resultieren blaue Flecken; beim Hypophosphit tritt die Blaufärbung erst nach einiger Zeit ein.

SUMMARY

The thin layer method is applied to the separation and identification of the anions of several oxoacids of phosphorus.

Institut für Anorganische Chemie
Universität Basel

209. Die diamagnetische Anisotropie der C–C-Einfachbindung. Eine Abschätzung auf Grund der Protonenresonanzspektren von 5 α - und 5 β -Androstan

von R. F. Zürcher

(26. VIII. 61)

Einleitung. – Verschiedenartig gebundene Wasserstoffatome einer Molekel werden in einem äusseren Magnetfeld durch die das Proton unmittelbar umgebenden Elektronen, sowie durch die weiter entfernten Elektronenverteilungen unterschiedlich abgeschirmt. Die Differenz zweier solcher Abschirmungen ist die im Kernresonanzspektrum beobachtete Verschiebung (chemical shift). Da ein Kenntnis des Zusammenhanges zwischen chemischer Verschiebung und Bau der Molekel für die Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen sehr wichtig ist, wäre ein quantitatives Verständnis für das Zustandekommen der Abschirmung wertvoll. Wir sind von diesem Ziel, vor allem bei den in der Molekel gebundenen Wasserstoffatomen noch ziemlich weit entfernt. Es ist daher notwendig, die einzelnen zur Abschirmung beitragenden Effekte besonders zu betrachten, ihre Grösse experimentell festzulegen und mit der Theorie zu vergleichen. Einer dieser Beiträge stammt bei organischen Molekeln von den an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung beteiligten Elektronen. Die Differenz zwischen der diamagnetischen Suszeptibilität in der Richtung der C–C-Bindung und senkrecht dazu (Anisotropie) gibt Anlass zu einem "long range" Effekt und führt, je nach Distanz und räumlicher Anordnung dieser C–C-Bindungen, zu unterschiedlichen Abschirmungen jedes Protons. Es ist das Ziel dieser Arbeit, eine Abschätzung dieser Grösse zu geben.

Zur Berechnung der Abschirmkonstanten. – Befindet sich eine Molekel in einem homogenen Magnetfeld der Feldstärke \vec{H} , so wird am Orte jedes einzelnen Atomkernes ein kleines zusätzliches Magnetfeld \vec{H}' induziert:

$$\vec{H}' = -\sigma \cdot \vec{H}. \quad (1)$$

Der durch (1) definierte Tensor 2. Stufe σ wird die magnetische Abschirmung genannt¹⁾ ²⁾. Diese ist im allgemeinen unterschiedlich am Orte der verschiedenen

¹⁾ J. A. POPE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, New York 1959, p. 167–183.

²⁾ H. M. McCONNELL, J. chem. Physics 27, 226 (1957).

Atomkerne. Das induzierte Sekundärfeld \vec{H}' ist – im Bilde der klassischen Physik – eine Folge der zusätzlichen Bewegungen der Elektronen der Molekel unter dem Einfluss des Magnetfeldes \vec{H} . σ kann im Prinzip theoretisch berechnet werden mittels einer quantenmechanischen Störungsrechnung nach RAMSEY³⁾ oder nach der Variationsmethode⁴⁾. Beide Verfahren sind zufolge der notwendigen Näherungen mit den üblichen Unsicherheiten belastet. Sie geben jedoch wertvolle Hinweise auf die zu erwartende Grössenordnung der Effekte.

Führt die Molekel rasche Taumelbewegungen aus, wie dies in Gasen und Flüssigkeiten meist der Fall ist, so kann der Tensor σ durch seine Spur (multipliziert mit dem Faktor $1/3$), die skalare mittlere magnetische Abschirmung σ ersetzt werden:

$$\sigma = \frac{1}{3} \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}), \quad (2)$$

wobei σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} in (2) die Diagonalelemente des Tensors der magnetischen Abschirmung am Orte eines bestimmten Atomkernes sind.

Aus praktischen Gründen rechtfertigt es sich, σ sowohl bei theoretischen wie auch experimentellen Arbeiten in mindestens zwei Komponenten²⁾ zu zerlegen:

$$\sigma = \sigma_o + \sigma_e. \quad (3)$$

σ_o in (3) soll dabei den Teil der mittleren magnetischen Abschirmung σ bezeichnen, der durch die zum betrachteten Kern gehörigen und seine Bindung(en) vermittelnden Elektronen verursacht wird. σ_e rührt von den restlichen, weiter entfernten Elektronenverteilungen in der Molekel und in Nachbarmolekeln her.

Der Anteil σ_e ist eine Folge der diamagnetischen Anisotropie der entfernteren Elektronengruppierungen. Als solche kommt z. B. eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung in Frage. Der Beitrag einer solchen zu σ_e kann folgendermassen berechnet werden: Die C-C-Kernverbindungsline und \vec{H} mögen parallel zur z -Achse liegen, und die magnetische Suszeptibilität der C-C-Bindung in Bindungsrichtung sei χ_{zz} – ein Hauptwert des Suszeptibilitätstensors χ . Dann wird der induzierte magnetische Dipol, dessen Sitz wir im Zentrum der C-C-Bindung annehmen, gleich $\chi_{zz} \cdot \vec{H}$. Dieser erzeugt am Orte des betrachteten Atomkernes die Komponente des Zusatzfeldes in z -Richtung $\vec{H}'_z = -\sigma_{e,zz} \cdot \vec{H}$. Es ist also

$$\sigma_{e,zz} = R^{-3} \cdot \chi_{zz} \cdot (1 - 3 \cos^2 \gamma), \quad (4)$$

wenn R gross gegenüber den Dimensionen des induzierten Dipols ist. R bezeichnet den Abstand zwischen C-C-Bindungszentrum und beobachtetem Atomkern, γ den Winkel, den R mit der C-C-Verbindungsline einschliesst. Analoge Gleichungen gelten für $\sigma_{e,xx}$ und $\sigma_{e,yy}$, wobei im Falle der C-C-Einfachbindung wegen der axialen Symmetrie $\sigma_{e,xx} = \sigma_{e,yy}$ ist. Damit wird der Anteil σ_e der mittleren magnetischen Abschirmung, der von dieser C-C-Bindung herrührt, gemäss (2):

$$\sigma_e = \frac{1}{3} \cdot R^{-3} \cdot (1 - 3 \cos^2 \gamma) \cdot \Delta \chi^{CC}, \quad (5)$$

³⁾ N. F. RAMSEY, *Physical Review* 78, 699 (1950); 86, 243 (1952).

⁴⁾ M. J. STEPHEN, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 243, 264 (1957) und die dort angegebene Literatur.

wobei $\Delta\chi^{\text{CC}} = \chi_{zz} - \chi_{xx}$ die diamagnetische Anisotropie der C–C-Einfachbindung bezeichnet. χ_{zz} und χ_{xx} sind die Hauptwerte des magnetischen Suszeptibilitätstensors χ parallel und senkrecht zur C–C-Bindung. Analoge Beiträge zur magnetischen Abschirmung σ_e eines bestimmten Atomkernes liefern alle übrigen Bindungen. Aus (5) geht hervor, dass nur im Falle eines *anisotropen* Suszeptibilitätstensors dieser Beitrag von Null verschieden ist. Selbstverständlich können statt der Bindungen die einzelnen Atome einer Molekel als Zentren der Elektronenverteilungen mit einer diamagnetischen Suszeptibilität angenommen werden. Da jedoch die meisten bisherigen theoretischen und experimentellen Arbeiten die Bindungen als Sitz derselben angenommen haben, schliessen wir uns diesem Vorgehen an. Die mit dieser Vorstellung unternommenen Berechnungen von TILLIEU⁵⁾, der auf Grund einer Variationsrechnung mit dem Experiment gut vergleichbare Werte für die diamagnetische Anisotropie der C–C-Bindung erhalten hat, weisen darauf hin, dass dieses Vorgehen eine gute Näherung ist.

Die Beeinflussung der magnetischen Abschirmung. – Die magnetische Abschirmung σ ist durch die Elektronenverteilung in der Molekel gegeben. Sie kann im wesentlichen durch 3 Faktoren beeinflusst werden:

- a) durch elektronegative Substituenten,
- b) durch Gruppendifole in der Molekel und
- c) durch das Lösungsmittel.

Dabei können die Störungen a, b und c auf σ_o und σ_e einzeln und verschiedenartig einwirken.

Elektronegative Substituenten können σ_o beeinflussen, indem sie die Elektronendichte am Orte der benachbarten Atome verändern. Diese Tatsache führte zur Aufstellung von Beziehungen zwischen Elektronegativität eines Substituenten und chemischer Verschiebung benachbarter Protonen in Methyl- und Äthylderivaten⁶⁾. Elektronegative Substituenten können aber auch die Elektronenverteilungen der Bindungen, und damit σ_e , verändern. Dies geht eindrücklich aus Untersuchungen von CAVANAUGH & DAILEY⁷⁾ an Methyl-, Äthyl- und Propylderivaten hervor.

Wie BUCKINGHAM⁸⁾ gezeigt hat, führt das elektrische Feld am Orte eines Protons, das zufolge eines *Gruppendifols in der Molekel* entsteht, zu einer chemischen Verschiebung, die in erster Näherung proportional der Komponente der elektrischen Feldstärke in Bindungsrichtung ist. Ebenso kann das durch den Gruppendifol im Lösungsmittel erzeugte Reaktionsfeld σ_o und σ_e beeinflussen.

Die *Lösungsmittelmolekeln* können durch Dispersionskräfte, Polarisierung und intermolekulare Wasserstoffbrücken⁹⁾ die magnetische Abschirmung verändern. Die intramolekularen Wasserstoffbrücken werden ebenfalls hier eingereicht. Wie früher bereits erwähnt, wird der Beitrag zufolge der diamagnetischen Anisotropie der Lösungsmittelmolekeln sinngemäss als Teil von σ_e angesehen.

⁵⁾ J. TILLIEU, *Ann. Physique* [13] 2, 471, 631 (1957).

⁶⁾ B. P. DAILEY & J. N. SHOOLERY, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 3977 (1956); A. L. ALLRED & E. G. ROCHOW, *ibid.* 79, 5361 (1957).

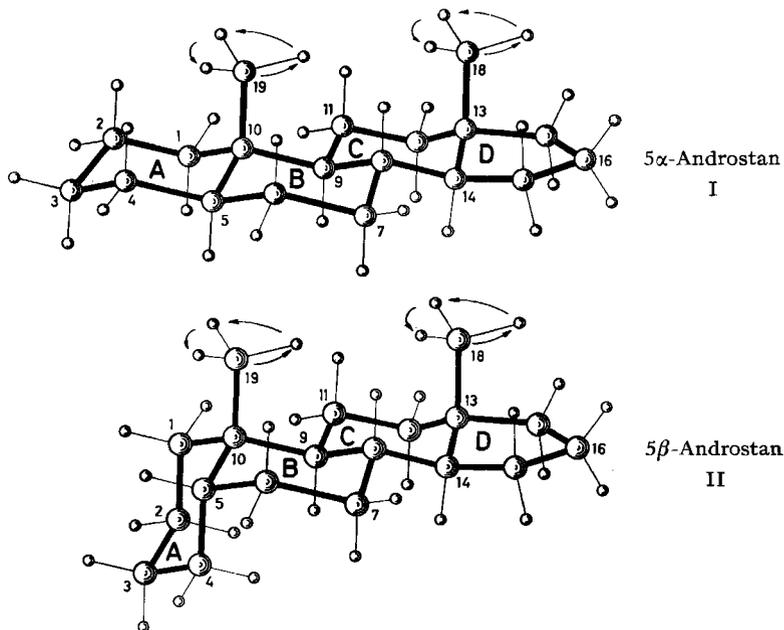
⁷⁾ J. R. CAVANAUGH & B. P. DAILEY, *J. chem. Physics* 34, 1099 (1961).

⁸⁾ A. D. BUCKINGHAM, *Canad. J. Chemistry* 38, 300 (1960).

⁹⁾ *Loc. cit.* 1), p. 400, 422.

Die diamagnetische Anisotropie der C-C-Einfachbindung auf Grund der Protonenresonanzspektren von 5 α - und 5 β -Androstan

EXPERIMENTELLES. – Die Spektren von 5 α -Androstan (I) und 5 β -Androstan (II) (siehe Figur) wurden im Zusammenhang mit einer Arbeit aufgenommen, bei der 160 bekannte Steroide als 0,1 M Lösungen in Deuteriochloroform bei 60 MHz untersucht wurden¹⁰). Interne Referenzsubstanz und Nullpunkt der Frequenzskala ist Tetramethylsilan. Die chemischen Verschiebungen in ppm werden *positiv* gezählt in Richtung *abnehmender* Feldstärke. Weitere Einzelheiten über die Aufnahmebedingungen finden sich in der erwähnten Arbeit.



Die beiden Kohlenwasserstoffe 5 α - und 5 β -Androstan (I und II) (siehe Figur) von der Bruttoformel $C_{19}H_{32}$ unterscheiden sich nur hinsichtlich der Verknüpfung der Ringe A und B, die bei I *trans* und bei II *cis* ist. Die Ringe A, B und C sind anellierte Cyclohexanringe in Sesselform, wobei Ring C durch seine Verknüpfung mit dem Cyclopentanring D etwas deformiert sein dürfte¹¹). Die Methylgruppen an C-10 und C-13 werden in einem ersten Modell als frei drehbar angenommen, doch ist es durchaus möglich, dass die 18- und 19-Wasserstoffatome in der versetzten (*staggered*) Stellung eine grössere Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben (zweites Modell)¹²). Die Protonen einer angulären Methylgruppe sind deshalb äquivalent, was zu grossen und scharfen Signalen Anlass gibt, da keine Spin-Spin-Kopplung mit den nächsten, um 4 Bindungen entfernten Protonen stattfindet. Die Signale der Methylprotonen sitzen auf dem breiten Untergrund der Methylenprotonensignale. Die 18-H-Signale werden praktisch nicht beeinflusst durch die Art der Ringver-

¹⁰) R. F. ZÜRCHER, *Helv.* **44**, 1380 (1961).

¹¹) W. G. DAUBEN & K. S. PITZER in: *Steric Effects in Organic Chemistry*, London 1959, p. 37.

¹²) Diese Auffassung wird nahegelegt durch den hohen Wert des Behinderungspotentials der freien Drehbarkeit der Methylgruppen in Neopentan von 4000 cal/Mol nach K. S. PITZER, *J. chem. Physics* **5**, 473 (1937).

knüpfung A/B, d. h. sie weisen für I und II die gleiche chemische Verschiebung auf. Dagegen erscheint das C-19-Methylsignal von I bei $\delta_I = 0,775$ ppm, von II bei $\delta_{II} = 0,923$ ppm. *II ist also gegenüber I um 0,148 ppm nach tieferem Feld verschoben.* Dies kann nur eine Folge der veränderten Konfiguration sein.

BERECHNUNG DER GEOMETRISCHEN FAKTOREN. – Unsere Aufgabe besteht nun darin, eine Summe von Ausdrücken vom Typus (5) nach $\Delta\chi^{CC}$ aufzulösen. Wir erhalten für $\Delta\sigma_e$ folgende Gleichung:

$$\Delta\sigma_e = \sum_{i=1}^{i=4} \frac{1}{3} \cdot R_i^{-3} \cdot (1 - 3 \cos^2 \gamma_i) \cdot \Delta\chi^{CC} - \sum_{j=1}^{j=4} \frac{1}{3} \cdot R_j^{-3} \cdot (1 - 3 \cos^2 \gamma_j) \cdot \Delta\chi^{CC} \\ + \sum_{k=1}^{k=9} \frac{1}{3} \cdot R_k^{-3} \cdot (1 - 3 \cos^2 \gamma_k) \cdot \Delta\chi^{CH} - \sum_{l=1}^{l=9} \frac{1}{3} \cdot R_l^{-3} \cdot (1 - 3 \cos^2 \gamma_l) \cdot \Delta\chi^{CH}. \quad (6)$$

$\Delta\sigma_e$: $\delta_{II} - \delta_I = 0,148$ ppm

$\Delta\chi^{CC}$: diamagnetische Anisotropie der C–C-Bindung

$\Delta\chi^{CH}$: diamagnetische Anisotropie der C–H-Bindung, die ebenfalls als axialsymmetrisch angenommen wird

i (j): Laufnummer zur Kennzeichnung der 4 in I und II nicht gemeinsamen C–C-Bindungen des Ringes A von I (II)

k (l): Laufnummer zur Kennzeichnung der 9 C–H-Bindungen am Ring A von I (II)

R_i (R_j): Abstand des Mittelpunktes einer C–C-Bindung von einer Stellung eines C-19-Methylprotons

R_k (R_l): Abstand des Mittelpunktes oder des Schwerpunktes der Elektronenverteilung einer C–H-Bindung von einer Stellung eines C-19-Methylprotons

γ : Spitzer Winkel zwischen Bindung und \vec{R}

Es wurden überall Tetraederwinkel, ein C–C-Abstand von $1,545 \text{ \AA}^{13}$) und ein C–H-Abstand von $1,09 \text{ \AA}$ angenommen. Der Sitz des in der C–H-Bindung induzierten magnetischen Dipols wurde für eine erste Rechnung im Mittelpunkt des C–H-Abstandes, für eine weitere Rechnung im Schwerpunkt der Elektronenverteilung⁵⁾ im Abstand $0,77 \text{ \AA}$ vom Kohlenstoffatom angenommen.

Da die Methylprotonen im Laufe einer Umdrehung eine Kreisbahn beschreiben, musste über alle Stellungen gemittelt werden. Wir haben den Kreis durch 12 Stellungen eines Methylprotons approximiert und über die so erhaltenen geometrischen Faktoren gemittelt. Dies bedeutet also, dass in (6) der für jedes einzelne i , j , k und l berechnete Wert einen Mittelwert über 12 Stellungen eines Methylprotons darstellt. In einer weiteren Rechnung wurde angenommen, dass die Methylprotonen sich vorzugsweise in der versetzten (staggered) Stellung aufhalten. In diesem Fall muss nur über 3 Protonenstellungen gemittelt werden. Die Rechnungen wurden auf einem elektronischen Rechenlocher IBM 628 durchgeführt.

Cis-Methyldekalin klappt von einer Doppelsesselform in die andere um, so dass über die beiden Konformationen gemittelt werden müsste¹⁴⁾. Im Gegensatz dazu hat das 5β -Androstan diese Möglichkeit nicht, weil der Ring B mit dem Ring C anelliert ist. Die *trans*-Formen sind starr. Die Wannenform für Ring A ist energetisch bedeutend ungünstiger und wird deshalb nicht in Betracht gezogen¹⁴⁾.

ERGEBNISSE. – In Tabelle 1 sind die geometrischen Faktoren gemäss (6), gemittelt über 12 Stellungen der C-19-Methylprotonen, für die einzelnen Bindungen

¹³⁾ C. C. COSTAIN & B. P. STOICHEFF, J. chem. Physics 30, 777 (1959).

¹⁴⁾ Loc. cit. ¹¹⁾, p. 23.

in I und II aufgeführt. Weiter sind die kürzesten Abstände zwischen den Zentren der induzierten Dipole und dem nächstgelegenen Methylproton angegeben. Der Schwerpunkt der Elektronendichte der C-H-Bindung wurde in dieser Tabelle im Abstand 0,77 Å vom Kohlenstoffatom angenommen.

Tabelle 1. Die geometrischen Faktoren F für die nicht gemeinsamen Bindungen des 5 α - und 5 β -Androstans in $\text{Å}^{-3} \cdot 10^3$ und die kürzesten Abstände R_n in Å

		5 α -Androstan			5 β -Androstan		
C-C-Bindung	C-H-Bindung	$F(I_{CC})$	$F(I_{CH})$	$R_n(I)$	$F(II_{CC})$	$F(II_{CH})$	$R_n(II)$
1-2	1 α	11,38	-10,24	3,22	-10,27	11,39	2,36
	1 β		11,40	2,36		11,39	2,36
	2 α		-7,98	3,05		2,32	4,23
2-3	2 β	3,55	4,80	1,88	2,31	-1,34	4,38
	3 α		-3,10	3,71		-3,39	5,27
3-4	3 β	3,55	-0,23	3,39	2,31	2,75	4,38
	4 α		-7,98	3,05		3,32	4,23
4-5	4 β	11,38	4,80	1,88	-10,27	-1,34	4,38
	5 α		-10,28	3,22		3,22	3,22
	5 β						11,39
Total		29,87	-18,85		-15,91	35,49	

Die geometrischen Faktoren F wurden gemäss (5) berechnet und stellen die Mittelwerte über 12 Stellungen der Methylprotonen dar. Mit R_n werden die kürzesten Abstände zwischen den Zentren der induzierten Dipole (0,77 Å vom Kohlenstoffatom aus) und dem nächsten Methylproton bezeichnet.

Mit diesen und den übrigen Werten erhalten wir für das Modell der frei drehbaren Methylgruppe folgende Gleichungen:

$$0,148 \cdot 10^{-6} = 0,076_0 \cdot \Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}} - 0,090_2 \cdot \Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}, \quad (7a)$$

$$0,148 \cdot 10^{-6} = 0,076_0 \cdot \Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}} - 0,112_9 \cdot \Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}. \quad (7b)$$

Wir sind dabei gleichzeitig zu den molaren diamagnetischen Suszeptibilitäten übergegangen, die durch

$$\chi \cdot L_0 = \chi_{\text{mol}} \quad (8)$$

definiert sind (L_0 = LOSCHMIDT'sche Zahl).

In (7a) wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte der C-H-Bindung im Abstand 0,77 Å, in (7b) im Abstand 0,545 Å vom Kohlenstoffatom aus gewählt.

Wenn wir nun aus den Gleichungen (7) und den nicht angeschriebenen Gleichungen für das Modell der versetzt angeordneten Methylprotonen $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}}$ ermitteln wollen, müssen wir eine Wahl treffen für die Grösse der diamagnetischen Anisotropie $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}$ der C-H-Bindung. Wir können diese, wie BOTHNER-BY & NAAR-COLIN¹⁵⁾ es in einer Abschätzung von $\Delta\chi^{\text{CC}}$ auf Grund der Protonenresonanzspektren von Kohlenwasserstoffen getan haben, ganz vernachlässigen, oder wir können nach dem Vorgehen von NARASIMHAN & ROGERS¹⁶⁾ die von TILLIEU⁵⁾ mit verschiedenen ge-

¹⁵⁾ A. A. BOTHNER-BY & C. NAAR-COLIN, Ann. New York Acad. Sci. 70, 833 (1958).

¹⁶⁾ P. T. NARASIMHAN & M. T. ROGERS, J. chem. Physics 37, 1302 (1959).

wählten Wellenfunktionen theoretisch errechneten Werte einsetzen. Die auf diese Weise gewonnenen Werte für $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}}$ sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Für $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}$ wurden der Wert 0 und die von TILLIEU angegebenen Grenzfälle $+0,24 \cdot 10^{-6}$ und $+1,50 \cdot 10^{-6}$ eingesetzt. Wie ersichtlich sind die so für $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}}$ gewonnenen Daten nur unwesentlich davon abhängig, ob freie Drehbarkeit der Methylgruppe vorausgesetzt wird oder nicht.

Tabelle 2. Die Anisotropie der molaren diamagnetischen Suszeptibilität der C–C-Bindung

	$\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}} (\cdot 10^6)$		
für $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}} =$	0	$0,24 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$
aus (7 a) . . .	1,95	2,23	3,73
aus (7 a') . . .	1,96	2,24	3,68
aus (7 b) . . .	1,95	2,30	4,18
aus (7 b') . . .	1,96	2,31	4,13

Die Werte der Zeilen (7 a') und (7 b') wurden aus den entsprechenden, jedoch nicht angeschriebenen Gleichungen für versetzt angeordnete (staggered) Methylprotonen erhalten.

Vergleich mit Cyclohexan und Cyclopentan. – In kürzlich erschienenen Arbeiten von JENSEN *et al.*¹⁷⁾ und MONIZ & DIXON¹⁸⁾ wurden die Ergebnisse mitgeteilt, die auf Grund der Protonenresonanzspektren von *Cyclohexan* bei tieferen Temperaturen gefunden wurden. Da sich bei einer Abkühlung die Sessel-Sessel-Umklappungen verlangsamen, kann auf diese Weise der Unterschied der chemischen Verschiebungen der axialen gegenüber den äquatorialen Protonen ermittelt werden¹⁹⁾. JENSEN *et al.* kommen zu einem Unterschied von 0,455 ppm, wogegen sich MONIZ & DIXON weniger positiv ausdrücken, indem sie instände sind, eine gewisse Feinstruktur bei 0,70, 0,85, 0,98 und 1,17 ppm zu erkennen. Errechnet man den Mittelwert der Differenz der chemischen Verschiebungen der axialen gegenüber den äquatorialen Ringprotonen in den Stellungen 1 bis 4 von acetylierten Zuckern anhand der Tabelle 14-1, S. 397 des Buches von POPLE, SCHNEIDER & BERNSTEIN¹⁾, so erhält man den Wert 0,29 ppm, also merklich weniger als JENSEN *et al.* Dieser Wert ist sicher noch ungenau zufolge des unbekanntes Einflusses der diamagnetischen Anisotropie der Acetatgruppen. Er gibt aber immerhin einen weiteren Anhaltspunkt. Die geometrischen Faktoren für die Abschirmung eines axialen und äquatorialen Protons werden analog der Gleichung (6) ermittelt.

JACKMAN²⁰⁾ gibt für die chemischen Verschiebungen von Cyclohexan und Cyclopentan die Werte 1,51 ppm bzw. 1,44 ppm an. Nimmt man einfachheitshalber an, das Cyclopentan-Kohlenstoffgerüst bilde ein flaches regelmässiges Fünfeck mit den übrigen Parametern, wie sie beim Cyclohexan verwendet wurden, dann können die geometrischen Faktoren wiederum analog der Gl. (6) berechnet werden. Die Differenz zwischen diesem so erhaltenen Wert für die magnetische Abschirmung σ_e

¹⁷⁾ F. R. JENSEN, D. S. NOYCE, C. H. SEDERHOLM & A. J. BERLIN, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1256 (1960).

¹⁸⁾ W. B. MONIZ & J. A. DIXON, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1671 (1961).

¹⁹⁾ Siehe z. B. *loc. cit.* ¹⁾, p. 218–225.

²⁰⁾ L. M. JACKMAN, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, London 1959, p. 52.

und dem Mittelwert derselben für ein axiales und äquatoriales Proton des Cyclohexans muss mit dem experimentell erhaltenen Wert 0,07 ppm verglichen werden.

Wird der Sitz des in der C-H-Bindung induzierten magnetischen Dipols wiederum bei 0,77 Å vom Kohlenstoffatom aus angenommen, so werden folgende Gleichungen erhalten:

Für die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen axialen und äquatorialen Protonen im Cyclohexan:

$$\Delta\sigma_{\text{ax}-\text{äq}} = 0,114 \Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}} - 0,094 \Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}. \quad (9)$$

Für die Differenz zwischen den Signalen der Protonen des Cyclopentans und Cyclohexans:

$$\Delta\sigma_{6R-5R} = 0,059 \cdot \Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}} + 0,006 \cdot \Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}. \quad (10)$$

Aus (9) und (10) lassen sich mit Hilfe von (7a) $\Delta\sigma_{\text{ax}-\text{äq}}$ und $\Delta\sigma_{5R-6R}$ ausrechnen für den Bereich $0 \dots + 1,50 \cdot 10^{-6}$ für $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}$. Die Ergebnissen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Berechnete und experimentell gefundene Werte für die Differenzen der chemischen Verschiebungen von Cyclohexan und Cyclopentan in ppm

	berechnet	experimentell
$\Delta\sigma_{\text{ax}-\text{äq}}$	0,22 ₂ . . . 0,28 ₃	0,45 ₆ . . . 0,29
$\Delta\sigma_{6R-5R}$	0,11 ₃ . . . 0,22 ₇	0,07

Die chemischen Verschiebungen auf Grund eines Ringstrom-Modelles. –

Nachdem sich das Ringstrom-Modell bei den aromatischen Verbindungen²¹⁾ als brauchbar erwiesen hatte, lag es nahe, zu prüfen, ob dieses auch auf Cycloparaffine ausgedehnt werden könne. Diese besitzen allerdings keine leicht beweglichen π -Elektronen, so dass schon aus diesem Grunde ein wesentlich kleinerer Strom zu erwarten ist. Wir machen die gleichen Annahmen, wie sie beim einfachsten Modell für das Benzol getroffen wurden: Wenn das äussere Feld \vec{H} parallel zur Ringebene ist, fliesse kein Ringstrom. Steht es senkrecht dazu, dann soll die Stromstärke des Ringstroms in Prozenten des für das Modell mit 12 (Cyclohexan), bzw. 10 (Cyclopentan) freien Elektronen zu erwartenden Ringstromes ausgedrückt werden. Damit erhalten wir beim Cyclohexan für σ_e :

$$\sigma_e = - \frac{12}{6} \cdot \frac{e^2}{2 m c^2} \cdot \frac{a^2}{R^3} \cdot (1 - 3 \cos^2 \gamma) \cdot f \quad (11)$$

e : elektrische Elementarladung

m : Masse des Elektrons

c : Lichtgeschwindigkeit

a : Radius des Ringes

R : Distanz vom Kreismittelpunkt zum betrachteten Proton

γ : Winkel zwischen Kreisachse und \vec{R}

f : Experimentell bestimmter Korrekturfaktor

Beim Cyclopentan reduziert sich der erste Faktor in (11) auf 10/6.

Mit Hilfe der bekannten Signale für die C-19-Methylprotonen des 5 α - und 5 β -Androstans können wir den Korrekturfaktor bestimmen, wenn wir annehmen, dass

²¹⁾ L. PAULING, J. chem. Physics 4, 673 (1936); J. A. POPLER, *ibid.* 24, 1111 (1956).

durch die Ringverknüpfung keine Änderung der Stromstärke gegenüber derjenigen beim Cyclohexan auftritt. Wenn sich die Methylprotonen vorzugsweise in der versetzten Stellung aufhalten, erhalten wir für f :

$$f = 0,037 \quad \text{für} \quad a = 1,26_2 \text{ \AA},$$

$$f = 0,025 \quad \text{für} \quad a = 1,54_5 \text{ \AA}.$$

Nach diesem Modell fließt also nur ein Strom von ca. 3% desjenigen für 12 vollständig frei bewegliche Elektronen. Mit diesem f -Wert können wir nun die Differenzen der chemischen Verschiebungen zwischen den axialen und äquatorialen Protonen des Cyclohexans ($\Delta\sigma_{ax-\ddot{a}q}$) und diejenige zwischen Cyclopentan und Cyclohexan ($\Delta\sigma_{6R-5R}$) berechnen und mit den experimentellen Werten vergleichen (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4. Berechnete und experimentell gefundene Werte für die Differenzen der chemischen Verschiebungen von Cyclohexan und Cyclopentan für das Ringstrom-Modell in ppm

	berechnet	experimentell
$\Delta\sigma_{ax-\ddot{a}q}$	0,06 ₃	0,45 ₆ . . . 0,29
$\Delta\sigma_{6R-5R}$	0,01 ₂ *)	0,07
*) Dieser Wert bleibt gleich, ob für Cyclohexan und Cyclopentan entweder der Radius des umschriebenen oder des eingeschriebenen Kreises verwendet wird.		

Diskussion. – 5 α - und 5 β -Androstan als Modellsubstanzen für die Ermittlung der Bindungsanisotropie zu benutzen, bietet wesentliche Vorteile. Die als Meßsonde für das durch die diamagnetische Anisotropie der C–C- und C–H-Bindungen hervorgerufene Zusatzfeld \vec{H}' verwendeten C-19-Methylprotonen sind um 4 oder mehr Bindungen von den in 5 α - gegenüber 5 β -Androstan räumlich unterschiedlich angeordneten Atomen entfernt. Allfällig vorhandene geringe Elektronegativitätsunterschiede der Methylgruppe wirken sich daher sicher wenig auf die diamagnetische Anisotropie der C–C- und C–H-Bindungen aus, dies im Gegensatz zu z. B. Äthylderivaten mit stark elektronegativen Substituenten, bei denen CAVANAUGH & DAILEY⁷⁾ eine starke Abhängigkeit der C–C-Anisotropie vom Substituenten fanden.

Ganz besonders vorteilhaft wirkt es sich aber aus, dass mit der Differenz der chemischen Verschiebungen von 5 α - und 5 β -Androstan wirklich nur σ_e , die magnetische Abschirmung, die von der diamagnetischen Anisotropie entfernter Elektronenverteilungen herrührt, gemessen wird. Ein allfällig auftretendes σ_o (siehe Gleichung (3)) fällt bei der Differenzbildung heraus.

Von Vorteil ist es auch, mit einem, abgesehen von den Schwingungen starren Gerüst rechnen zu können, was bei der *cis*- und der *trans*-Form möglich ist. Damit muss nicht auf verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeiten Rücksicht genommen und so ein weiterer Unsicherheitsfaktor eingeführt werden. Glücklicherweise zeigt es sich, dass die Rechnungen mit der frei drehbaren Methylgruppe und diejenigen mit der Methylgruppe in versetzter Stellung zu praktisch den gleichen Ergebnissen führen, so dass der durch Unkenntnis des Rotationsverhaltens der Methylgruppe eingeführte Fehler klein sein muss (siehe Tabelle 2).

Günstig sind diese Modellsubstanzen auch deshalb, weil die 19-H-Atome verhältnismässig weit von den Zentren der uns interessierenden induzierten magnetischen Dipole entfernt sind (siehe Tabelle 1) und so das Rechnen mit der sog. Dipolnäherung eher erlaubt wird. Tabelle 2 zeigt, dass $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}}$ für kleine Werte von $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}$ nicht allzu stark von der Lage des induzierten magnetischen Dipols abhängig ist.

Obschon 5 α - und 5 β -Androstan in vieler Hinsicht vorteilhafte Substanzen zur Abschätzung der diamagnetischen Anisotropie der C–C-Bindung darstellen, muss doch auch auf eine *Unsicherheit* hingewiesen werden, der wir uns gerade bei diesen Substanzen gegenübersehen. Damit, dass es sich um Cyclohexanabkömmlinge handelt, besteht die Möglichkeit, dass $\Delta\sigma_e$ die Folge eines Ringstromes ist. Wie die untersuchten Beispiele (siehe Tabelle 4) zeigen, werden die zusätzlichen chemischen Verschiebungen qualitativ und dem Vorzeichen nach richtig wiedergegeben. Als Argument gegen die Ringstromhypothese kann vorgebracht werden, dass es doch wohl einem beachtlichen Zufall gleichkäme, wenn der Ringstrom und die diamagnetische Anisotropie $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}}$ gleichzeitig von der richtigen Grössenordnung wären. Aus diesem Grunde scheint uns auch der Fall einigermaßen unwahrscheinlich, dass beide Phänomene miteinander auftreten.

Schwierig abzuschätzen ist der Einfluss des Lösungsmittels und der Konzentration, denn selbst wenn Änderungen der Differenz der chemischen Verschiebungen festgestellt werden, können wir nicht entscheiden, welcher Mechanismus wirksam ist. Für weitere Vergleiche dürfte es daher am besten sein, mit dem gleichen Lösungsmittel und bei gleicher Konzentration zu arbeiten.

Bei unseren Berechnungen haben wir den Einfluss der C–H-Gruppendifole auf σ_o ⁸⁾ vernachlässigt, vor allem wegen der mutmasslichen Kleinheit desselben²²⁾ und wegen der Unsicherheit seines Vorzeichens.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, ist wohl eine qualitativ und dem Vorzeichen nach richtige Wiedergabe der experimentellen Werte mit Hilfe des Modells der diamagnetischen Anisotropie der C–C- und C–H-Bindungen möglich, doch ist diese nicht wesentlich besser als beim Ringstrom-Modell (Tab. 4). Es ist allerdings noch durchaus offen, wie gut der auf Grund eines Tieftemperaturversuchs bestimmte Wert (0,455 ppm¹⁷⁾ für den Unterschied der chemischen Verschiebung der axialen gegenüber den äquatorialen Protonen der Wirklichkeit entspricht, indem der Abstand zweier unaufgelöster Signalgruppen nur ein ungefähres Mass dafür liefern kann. Zum Vergleich der chemischen Verschiebungen von Cyclopentan und Cyclohexan ist zu sagen, dass das von uns verwendete Modell eines flachen Cyclopentanringes etwas falsche Werte liefern kann. Diese Cycloparaffine sind übrigens vermutlich als reine Flüssigkeiten aufgenommen worden, was die Differenz ihrer chemischen Verschiebungen für unsere Zwecke u. U. weniger brauchbar macht.

BOTHNER-BY & NAAR-COLIN¹⁵⁾ haben unseres Wissens als erste eine experimentelle Abschätzung der diamagnetischen Anisotropie der C–C-Bindung gegeben. Mit vereinfachten Berechnungen für Cyclohexan, Cyclopentan und offenkettigen Kohlenwasserstoffen gelangten sie unter Vernachlässigung des Beitrages der C–H-

²²⁾ Siehe z. B. H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1959, p. 211 und die dort angegebenen Literaturstellen.

²³⁾ K. S. PITZER & W. E. DONATH, J. Amer. chem. Soc. 87, 3213 (1959).

Bindungen zu einem Wert von $+33 \cdot 10^{-6}$ für $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}}$. NARASIMHAN & ROGERS¹⁶⁾ kamen zum Schluss, dass der beim Propan gemessene Unterschied von 0,44 ppm der chemischen Verschiebungen der Methylen- gegenüber den Methyl-Protonen nicht allein von der diamagnetischen Anisotropie der C-C- und C-H-Bindungen herrühren könne, sondern dass noch ein Unterschied in der Elektronegativität der Methyl- gegenüber der Methylen-Gruppe vorhanden sein müsse, den sie zu $\Delta\sigma_0 = 0,31_7$ ppm berechnen. Nach Abzug dieses Betrages von 0,44 ppm erhalten sie für $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}}$ die Gleichung: $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}} = 1,2 \cdot 10^{-6} + 1,17 \cdot \Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}$, mit der die unserige aus (7a) gewonnene Gleichung (12) verglichen werden muss:

$$\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}} = 1,95 \cdot 10^{-6} + 1,19 \cdot \Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}. \quad (12)$$

Die Übereinstimmung dieser Gleichungen ist recht befriedigend. Es ist möglich, dass bei der Berechnung von $\Delta\sigma_0$ für Propan der Einfluss des Elektronegativitätsunterschiedes etwas überschätzt wurde.

TILLIEU⁵⁾ gibt für den theoretisch auf Grund einer Variationsrechnung ermittelten Wert der Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität der C-C-Einfachbindung $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}} = 0,32 \cdot 10^{-6}$ oder $1,21 \cdot 10^{-6}$ an, je nachdem, welche Wellenfunktionen verwendet werden. Seine mit den COULSON'schen Koeffizienten berechneten Werte für andere Grössen zeigen i. allg. eine bessere Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten, so dass dem Wert $1,21 \cdot 10^{-6}$ der Vorzug zu geben wäre.

Wir können zusammenfassend sagen, dass der von uns bestimmte Wert von $1,95 \cdot 10^{-6}$ für die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität der C-C-Einfachbindung (unter Vernachlässigung von $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}$) dem theoretischen Wert nahe kommt und sich sehr gut mit den von NARASIMHAN & ROGERS für die Propanmolekel gemachten Überlegungen verträgt.

Das 5 β -Androstan wurde uns von Herrn Prof. Dr. T. REICHSTEIN zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm unseren besonderen Dank aussprechen. Den Herren W. CASPAR und R. J. KURZMEYER verdanken wir die Durchführung der Rechnung auf dem elektronischen Rechenlocher.

SUMMARY

Based on the proton NMR spectra and the known geometry of rings A and B of 5 α - and 5 β -androstane an equation has been derived for $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}}$ ($=\chi_{||}^{\text{CC}} - \chi_{\perp}^{\text{CC}}$), the anisotropy of the molar diamagnetic susceptibility of the C-C single bond, that is

$$\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}} = +1,95 \cdot 10^{-6} + 1,19 \cdot \Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}},$$

where $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}$ is the analogous quantity for the C-H bond. Assuming values between $0 \dots +1,50 \cdot 10^{-6}$ for $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CH}}$ the range for $\Delta\chi_{\text{mol}}^{\text{CC}}$ becomes $+1,95 \dots +3,72 \cdot 10^{-6}$.

A ring current model for these two substances is also discussed. The magnitude of a current, if any, in ring A of the androstanes, as determined from the spectra, would be of the order of 3 percent of its magnitude in the case of 12 mobile electrons. The results for cyclohexane and cyclopentane are reasonably good.

Physikalisches Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT