

21. Regel zur Abschätzung der chemischen Verschiebung von Protonen an einer Doppelbindung

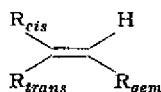
von C. Pascual, J. Meier und W. Simon

(5. X. 65)

Semiempirische Regeln zur Abschätzung von chemischen Verschiebungen werden bei der Interpretation von Protonenresonanzspektren mit Erfolg eingesetzt. Derartige Regeln sind für die Erfassung der chemischen Verschiebungen von Protonen in Methylenen und Methinen von SHOOLERY [1] vorgeschlagen worden und haben durch PRIMAS, ARNDT und ERNST [2] mit der Einführung zusätzlicher Parameter eine wesentliche Verfeinerung erfahren. Analoge von CORIO und DAILEY [3] ausgearbeitete Regeln gelten für aromatische Protonen. Die grundlegenden Arbeiten von ZÜRCHER [4] erlauben es, die chemischen Verschiebungen von Protonen der Methylgruppen (Kohlenstoffatome 18 und 19) in Steroiden mit erstaunlicher Präzision zu berechnen. In der vorliegenden Arbeit wird über die Möglichkeit berichtet, die chemische Verschiebung olefinischer Protonen aus additiven Inkrementen der übrigen Substituenten der Doppelbindung abzuschätzen. Zur Berechnung der chemischen Verschiebung¹⁾ δ diene folgende Beziehung:

$$\delta(\text{ppm}) = \delta_{\text{Äthylen}} + \sum_i Z_i, \quad (1)$$

wobei Z_i Inkremente für die jeweiligen Substituenten R_{cis} , R_{trans} und R_{gem} sind:



Aus Tab. 1 ist ersichtlich, dass die δ -Werte für Äthylen je nach Aufnahmebedingungen deutlich voneinander abweichen. Für Aufnahmen in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Chloroform dürfte δ jedoch bei 5,3 ppm liegen.

Die Inkremente Z_i wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten, indem die nach (1) berechneten δ -Werte den experimentellen Grössen angepasst

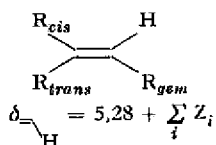
Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ der Protonen in Äthylen (ppm) relativ zu Tetramethylsilan als innerem Standard

δ	Bemerkungen	Literatur
5,33	in CCl_4	[5]
5,28	in CCl_4	[6]
5,29	in TMS bei 21°	[7] [8]
5,38	gasförmig bei 7,5 Atm. und 22°	[9]
5,81	flüssig bei -60°	[9]

¹⁾ Sämtliche chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan als innerer Standard angegeben.

wurden²⁾. Dabei wurden die chemischen Verschiebungen von 355 verschiedenen Typen von Protonen mit total 1070 δ -Werten berücksichtigt, wobei für die in Tab. 2 angegebenen 31 Substituenten je 3 Inkremente (für R_{cis} , R_{trans} und R_{gem}) Verwendung fanden. Die experimentellen Daten sind der Literatur entnommen und durch eigene Messungen vervollständigt worden. Als Lösungsmittel fanden Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform sowie in vereinzelt Fällen Cyclohexan, Benzol, Deuteroaceton und Tetramethylsilan Verwendung³⁾. Von verschiedenen Autoren sind bekanntlich unter-

Tabelle 2. Abschätzung der chemischen Verschiebung δ für Protonen an der Doppelbindung (in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan)



Substituent R	Z_i für R			Substituent R	Z_i für R		
	<i>gem</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>		<i>gem</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
-H	0	0	0				
-Alkyl	0,44	-0,26	-0,29	-C=O	1,03	0,97	1,21
-Alkyl-Ring	0,71	-0,33	-0,30				
-CH ₂ O, -CH ₂ J	0,67	-0,02	-0,07	-C=O	1,37	0,93	0,35
-CH ₂ S	0,53	-0,15	-0,15				
-CH ₂ Cl, -CH ₂ Br	0,72	0,12	0,07	-C=O	1,10	1,41	0,99
-CH ₂ N	0,66	-0,05	-0,23	-OR, R : aliph.	1,18	-1,06	-1,28
-C≡C	0,50	0,35	0,10	-OR, R : konj.	1,14	-0,65	-1,05
-C≡N	0,23	0,78	0,58	-OCOR	2,09	-0,40	-0,67
-C=C solo	0,98	-0,04	-0,21	-Aromat	1,35	0,37	-0,10
-C=C konj.	1,26	0,08	-0,01	-Cl	1,00	0,19	0,03
-C=O solo	1,10	1,13	0,81	-Br	1,04	0,40	0,55
-C=O konj.	1,06	1,01	0,95		0,69	-1,19	-1,31
-COOH solo	1,00	1,35	0,74		2,30	-0,73	-0,81
-COOH konj.	0,69	0,97	0,39	-SR	1,00	-0,24	-0,04
-COOR solo	0,84	1,15	0,56	-SO ₂	1,58	1,15	0,95
-COOR konj.	0,68	1,02	0,33				

Anmerkung zu Tab. 2: Die Inkremente für «R konj.» werden im Gegensatz zu «R solo» dann eingesetzt, wenn der Substituent R oder die untersuchte Doppelbindung mit weiteren Substituenten in Konjugation stehen. Die Inkremente «Alkyl-Ring» sind dann zu verwenden, wenn der betrachtete Substituent zusammen mit der Doppelbindung einen Ring bildet.

²⁾ Die Lösung des Systems von 1070 Gleichungen mit den 93 Unbekannten erfolgte mit Hilfe eines Bibliothekprogrammes (GJR) auf einer CDC 1604 Rechenanlage des Rechenzentrums der ETH.

³⁾ Die Aufnahmen erfolgten bei Frequenzen zwischen 40 und 100 MHz. Sehr oft fehlen in der Literatur Angaben hinsichtlich Messtemperatur und Probenkonzentration. Die hier vorgeschlagene Regel ist in ihrer Präzision dementsprechend zu bewerten.

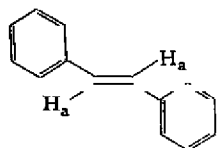
schiedliche Standards zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen verwendet worden, für die die veröffentlichten Werte zur Umrechnung auf Tetramethylsilan als innerer Standard zum Teil stark abweichen [10] [11]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kamen durchwegs die in Tab. 3 angegebenen Umrechnungswerte zum Einsatz.

Tabelle 3. *Verwendete Umrechnung der mit verschiedenen Standards ermittelten chemischen Verschiebungen δ auf TMS als inneren Standard (ppm)*

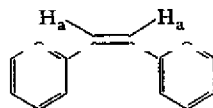
Referenz	Extern	Intern
TMS	—	0,00
Cyclohexan	1,60	1,43
Dioxan	3,80	3,70
Wasser	5,20	4,79
Methylenchlorid	5,80	5,30
Benzol	6,90	7,27
Chloroform	7,70	7,27
Äthylen	—	5,28
Methan	—	0,20

Die Anpassung der nach (1) berechneten Daten an die experimentellen Grössen durch Variation der Werte für die 93 betrachteten Inkremente führte schliesslich zu den in Tab. 2 wiedergegebenen Ergebnissen. Eine optimale Anpassung von experimentellen und berechneten Grössen ergibt sich für einen Grundwert $\delta_{\text{Äthylen}}$ von 5,28, der in bester Übereinstimmung mit den veröffentlichten, in Lösung ermittelten δ -Werten von Äthylen steht (Tab. 1).

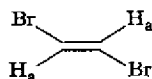
Bei der Anwendung der Regel (1) auf total 1070 Fälle mit 355 auf Grund von Tab. 2 unterschiedlichen Systemen ergab sich eine Standardabweichung der experimentellen von den berechneten Werten von 0,15 ppm. Die Verteilung der Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Grössen findet sich in Tab. 4. Es ist daraus ersichtlich, dass selbst bei der vereinfachten Annahme des additiven Verhaltens der Einflüsse der Substituenten eine Abschätzung der chemischen Verschiebungen mit beachtenswerter Präzision möglich ist. Die vier Systeme (vgl. Tab. 4), die Abweichungen von mehr als 0,45 ppm ergeben, sind in Tab. 5 zusammengefasst. In der Folge finden sich einige Beispiele für die Anwendung der Regel, die im Hinblick auf eine Interpretation von Kernresonanzspektren von besonderem Interesse sein dürften.



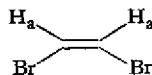
δ_{H_a} exp.: 6,99 ppm (CCl_4) [15]
 δ_{H_a} ber.: 7,00 ppm



6,55 ppm (CHCl_3) [12]
 6,53 ppm



δ_{H_a} exp.: 6,62 ppm (CCl_4) [16]
 δ_{H_a} ber.: 6,72 ppm

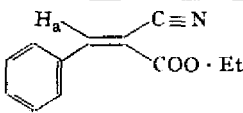
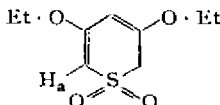
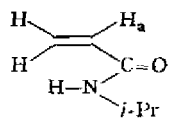
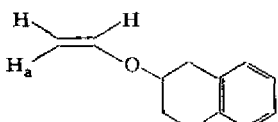


7,00 ppm (CCl_4) [16]
 6,87 ppm

Tabelle 4. Verteilung der Abweichung $\Delta\delta$ zwischen experimentellen und berechneten Werten δ für 1070 untersuchte Fälle

$\Delta\delta$ (ppm) innerhalb	% der 1070 Fälle
0,10	51,0
0,15	73,3
0,20	86,3
0,30	96,3
0,45	99,6

Tabelle 5. Systeme mit Abweichungen von den geschätzten Werten grösser als 0,45 ppm

System	Lsm.	δ_{Ha} exp.	δ_{Ha} ber.	Lit.
	CDCl ₃	8,22	7,74	[12]
	CDCl ₃	5,20	5,79	[13]
	CDCl ₃	6,14	6,65	[12]
	CCl ₄	4,76	4,22	[14]

SUMMARY

A rule for the estimation of the chemical shifts of protons in olefinic systems is given, using additive increments for the substituents. The calculated shifts agree with the experimental values with standard deviation of 0.15 ppm (1070 measurements).

Organisch-Chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. N. SHOOLEKY, Technical Information Bulletin, VARIAN Associates, Palo Alto, California, USA, 2, No. 3 (1959).
- [2] H. PRIMAS, R. ARNDT & R. ERNST, Adv. in Mol. Spectroscopy 1962, 1246.
- [3] P. L. CORIO & B. P. DAILEY, J. Amer. chem. Soc. 78, 3043 (1956); vgl. auch J. S. MARTIN & B. P. DAILEY, J. chem. Physics 39, 1723 (1963).
- [4] R. F. ZÜRCHER, Helv. 46, 2054 (1963).
- [5] C. N. BANWELL & N. SHEPPARD, Mol. Phys. 3, 351 (1960).

- [6] R. T. HOBGOOD JR. & J. H. GOLDSTEIN, *J. Mol. Spectroscopy* **12**, 76 (1964).
 [7] G. S. REDDY & J. H. GOLDSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2047 (1961).
 [8] G. S. REDDY, J. H. GOLDSTEIN & L. MANDELL, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1300 (1961).
 [9] W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN & J. A. POPLE, *J. chem. Physics* **28**, 601 (1958).
 [10] J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, Toronto, London, 1959.
 [11] H. STREHLOW, *Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur*, Dr. DIETRICH STEINKOPFF Verlag, Darmstadt, 1962.
 [12] *NMR-Spectra Catalog*, VARIAN Associates, Palo Alto, California, USA, Volume 1 and 2, 1962/63.
 [13] W. E. TRUCE, D. J. ABRAHAM & P. S. RADHAKRISHNAMURTI, *Tetrahedron Letters* **1963**, 1051.
 [14] W. BRÜGEL, TH. ANKEL & F. KRÜCKEBERG, *Z. Elektrochem.* **64**, 1121 (1960).
 [15] H. KASIWAGI & J. NIWA, *Bull. chem. Soc. Japan* **36**, 405 (1963).
 [16] G. V. D. TIERS, *Characteristic Nuclear Magnetic Resonance (NMR) «Shielding Values» (spectral Positions) for Hydrogen in Organic Structures. Part I: Tables of τ -values for a variety of Organic Compounds*. Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul Minnesota, USA, 1958.

22. Préparations et configurations des esters α, α' -diméthoxy-muconiques [1]

par A. Gabbai, A. Melera, D. Janjic et Th. Posternak

(5. X. 65)

Désirant préparer le tétraméthyl-D-glucosaccharate de méthyle, nous avons employé un procédé indiqué récemment [2], qui consiste en un traitement du D-glucosaccharate d'argent par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent dans le diméthylformamide. Au lieu de la substance attendue, nous avons obtenu un produit non saturé de formule $C_{10}H_{14}O_6$ de F. 64°, ayant les propriétés d'un ester α, α' -diméthoxy-muconique. Cette observation nous a amenés à nous occuper de la configuration de cette substance.

Un acide α, α' -diméthoxy-muconique peut exister sous trois configurations: *trans-trans* (I), *cis-trans* (II) et *cis-cis* (III). Trois stéréoisomères avaient effectivement été obtenus sous forme de leurs esters méthyliques. L'un d'eux, de F. 117–118° a été préparé par méthylation d'un α, α' -dihydroxymuconate de méthyle [3] et il a été obtenu, d'autre part, par traitement du tétraméthyl-D-glucosaccharate de méthyle, au moyen du méthylate de sodium [4]. Un isomère de F. 140° a été isolé des produits d'action du diazométhane sur la D-mannosaccharo-dilactone [5] [6]. Une troisième substance de F. 64° avait été obtenue accidentellement [5], sans que l'expérience ait pu être reproduite, lors d'un essai de préparation du composé de F. 140°. C'est précisément cette substance de F. 64° que nous obtenons, comme indiqué ci-dessus, avec un bon rendement et d'une manière reproductible, par action de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent sur le D-glucosaccharate d'argent.

Les configurations respectives de ces trois composés étaient encore inconnues. Des indications, d'ailleurs contradictoires et peu convaincantes, figurent cependant à leur sujet dans la littérature: SCHMIDT et KRAFT [5] attribuent à l'isomère de F. 140°