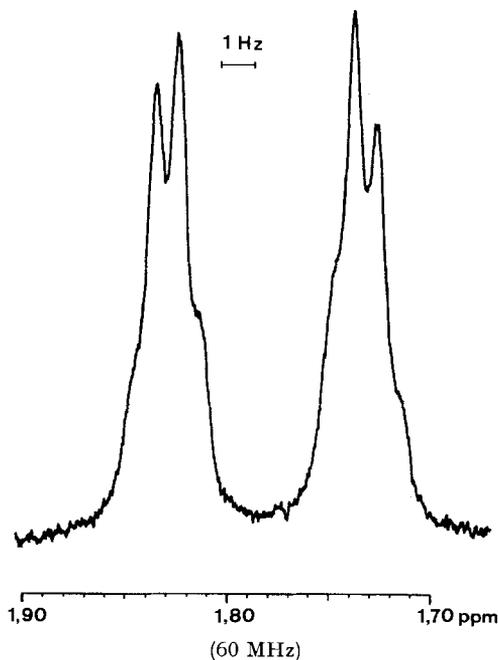


13. «Long-range»-Kopplung zwischen Protonen geminaler Methylgruppen in Kernresonanzspektren

von C. Pascual und W. Simon

(22. XI. 66)

In der Protonenresonanzspektroskopie sind seit längerer Zeit Kopplungen zwischen Protonen bekannt, die durch vier σ -Bindungen getrennt sind [1] [2]. Über derartige «long-range»-Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen Protonen von geminalen Methylgruppen liegen jedoch kaum Veröffentlichungen vor. So ist lediglich über eine Kopplung mit einer Kopplungskonstante von 0,4 Hz für die Protonen der Methylgruppen a und b der Verbindung **1** berichtet worden [3]. Wie die Tabelle sowie die Figur zeigen, lassen sich derartige Kopplungen in besonderen Fällen auch dann beobachten, wenn die beiden Methylgruppen Substituenten eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms sind. Allgemein ist nach den vorliegenden Daten eine derartige

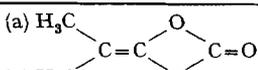
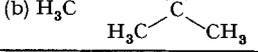
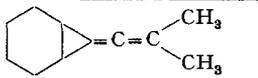
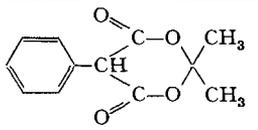
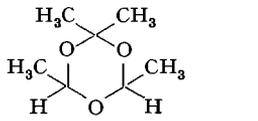
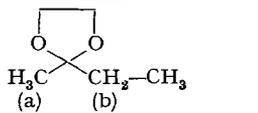
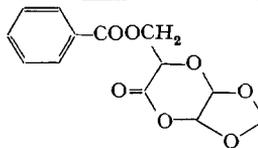
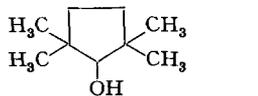
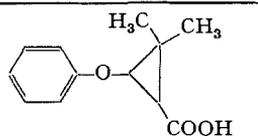
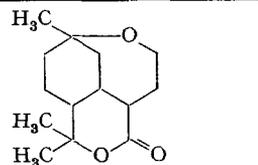


Protonenresonanzspektrum der geminalen Methylgruppen von **3**

«long-range»-Wechselwirkung dann sichtbar, wenn dieses Kohlenstoffatom mit zwei Sauerstoffatomen substituiert ist²⁾. Ein Vergleich der Halbwertsbreiten der Signale der Methylprotonen der Verbindungen **7**, **8** und **9** zeigt, dass vermutlich auch bei

²⁾ Eine solche Kopplung von 0,6 Hz ist entsprechend einer Privatmitteilung von Dr. G. KÖBRICH in einer Cyclopropylydenverbindung beobachtet worden.

«Long-range-Kopplung» zwischen Protonen in geminalen Methylgruppen

| Verbindung | Lösungs- mittel | Chemische Verschie- bung der Protonen der geminalen Methylgruppen [ppm] | | Kopp- lungs- konstante J [Hz] | Halb- werts- breite [Hz] | Herkunft der Probe |
|---|---|---|--------------|---|-----------------------------------|--------------------------|
| (a)  1 (b)  | CDCl ₃ | 1,68 | 1,63 | 0,45 | | R. M. SOUTHAM [4] |
|  2 | Pyridin-d ₅ | 1,82 | 1,78 | 0,3 | | HARTZLER [5] |
|  3 | CDCl ₃ | 1,83 | 1,73 | 0,65 | | ZAUGG [6] |
|  4 | CDCl ₃ | 1,53 | 1,44 | 0,4 | | KIRMSE [7] |
|  5 (a) (b) | CDCl ₃ | 1,66 (b) | 1,30 (a) | 0,3 ²⁾ | | FLUKA AG., Buchs |
|  6 | CDCl ₃ | 1,59 | 1,45 | 0,65 | | NUTT [8] |
|  7 | CDCl ₃ | 1,05 | 0,95 | — | 1,1 | ESCHENMOSER [9] |
|  8 | CDCl ₃ | 1,40 | 1,33 | — | 1,2 | JULIA [10] |
|  9 | CDCl ₃ Pyridin-d ₅ | 1,49 1,36 | 1,39 1,23 | — — | 2,1 2,1 | ZAUGG [6] |

²⁾ In Analogie zur Kopplung zwischen den Protonen der Methylgruppen in **3** und **4** ist in **5** eine Kopplung zwischen den Protonen der Methylgruppe a und der Methylengruppe b zu beobachten.

Anwesenheit eines einzigen Sauerstoffatoms eine derartige «long-range»-Kopplung bemerkbar wird. Analoge Wechselwirkungen sind oft auch dann sichtbar, wenn die geminalen Methylgruppen an einer Doppelbindung lokalisiert sind³⁾. Der diagnostische Wert solcher Kopplungen kann durch die Überlagerung homoallylischer Spin-Spin-Wechselwirkungen beeinträchtigt werden.

Experimentelles. – Sämtliche Spektren sind mit Hilfe eines Kernresonanzspektrometers, Modell A-60, bzw. A-60 A der Firma VARIAN unter Verwendung von Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard, aufgenommen worden. Die Geräte sind mit Hilfe einer Lösung von TMS und Benzol (2%) in Tetrachlorkohlenstoff geeicht worden. Für die Bande von Benzol ist bei 60 MHz eine Frequenzverschiebung von 435,5 Hz relativ zu jener von TMS angenommen worden. Die Genauigkeit der chemischen Verschiebungen liegt bei $\pm 0,02$ ppm, jene der Kopplungskonstanten bei $\pm 0,05$ Hz. Die Spektren wurden als solche erster Ordnung ausgewertet.

Die Proben wurden uns in freundlicher Weise entsprechend den Angaben in der Tabelle überlassen, wofür wir aufrichtig danken.

Die vorliegende Arbeit ist durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Forschungsprojekt Nr. 3602) unterstützt worden.

SUMMARY

The long-range coupling between protons in geminal methyl groups is described.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. B. WIBERG, B. R. LOWRY & B. J. NIST, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1594 (1962); A. RASSAT, C. W. JEFFORD, J. M. LEHN & B. WAEGELL, *Tetrahedron Letters* **1964**, 233; J. MEINWALD & A. LEWIS, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2769 (1961); J. MEINWALD & Y. C. MEINWALD, *ibid.* **85**, 2514 (1963); F. A. L. ANET, *Canad. J. Chemistry* **39**, 789 (1961); H. WEHRLI, M. S. HELLER, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **44**, 2162 (1961); Y. OSAWA & N. NEEMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2857 (1963).
- [2] S. STERNHELL, *Rev. pure appl. Chemistry* **14**, 15 (1964).
- [3] NMR.-Spectra Catalog, VARIAN Associates, Palo Alto, California, USA, Volume 2 (1963).
- [4] N. J. TURRO, D. C. NECKERS, P. A. LEERMAKERS, D. SELDNER & P. D'ANGELO, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4097 (1965).
- [5] H. E. SIMMONS, E. P. BLANCHARD & H. D. HARTZLER, *J. org. Chemistry* **31**, 295 (1966).
- [6] H. E. ZAUGG & A. D. SCHAEFER, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1857 (1965).
- [7] W. KIRMSE, Privatmitteilung.
- [8] RUTH F. NUTT, B. ARISON, F. W. HOLLY & E. WALTON, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3273 (1965).
- [9] A. ESCHENMOSER & J. SCHREIBER, unveröffentlicht.
- [10] M. JULIA & M. BAILLARGE, *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 734.
- [11] J. W. EMSLEY, J. FEENEY & L. H. SUTCLIFFE, «High Resolution Nuclear Magnetic Resolution Spectroscopy», Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt, 1966.
- [12] G. KÖBRICH, H. HEINEMANN & W. ZÜNDORF, *Tetrahedron* **22** (1966), im Druck.

³⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Auf Seite 815 des soeben erschienenen Werkes von EMSLEY, FEENEY & SUTCLIFFE wird eine analoge Kopplung beschrieben [11].