

## 190. Hetero-«Tickling» am $A_3X$ -System von $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{CN}$ , eine Bestimmungsmethode hoher Genauigkeit von Methylkohlenstoffverschiebungen

von F. W. Wehrli und W. Simon

Organisch-chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(27. VII. 70)

*Summary.* Heteronuclear spin tickling experiments in the degenerate  $A_3X$  spin system of a  $^{13}\text{CH}_3$  group have proved to be suitable for accurate carbon shift determinations in methyl groups. A weak perturbation of one of the  $^{13}\text{C}$  quadruplet lines splits both proton doublet lines into a subtriplet with the relative signal strengths depending on whether an outer or inner  $^{13}\text{C}$  line is irradiated. Deviation from exact resonance with one of the  $^{13}\text{C}$  transitions modifies the relative intensities, and finally further splitting of the outer subtriplet lines occurs in accordance with theory. The amount of this additional splitting is equal to the difference between the double resonance frequency and the  $^{13}\text{C}$  transition frequency to be measured. Signal distortions observed when the double resonance spectra are recorded in the *INDOR* sweep mode have to be ascribed to the fact that the tickling effect competes with the generation of transient nutations.

**Einleitung.** – Heteronucleare «Tickling»-Experimente sind mit Erfolg dazu herangezogen worden,  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen in nicht entarteten Spinsystemen mit hoher Präzision zu lokalisieren [1] und auf Grund der Regeln über gemeinsame Energieniveaux [2] eine korrekte Zuordnung der Übergänge im entsprechenden Energieniveau-Diagramm zu treffen. Nach der allgemeinen Doppelresonanztheorie für schwache Störfelder [2] hat eine Radiofrequenz(RF.)-Störung im Resonanzbereich eines nicht entarteten Übergangs eine Aufspaltung sämtlicher mit ersterem verbundenen Übergänge in Subdublette zur Folge. Als wesentlich komplexer erweist sich dagegen das Doppelresonanzverhalten, wenn der gestörte Übergang entartet ist. Allgemeine Resultate für schwach gekoppelte Spinsysteme des Typs  $A_mX_n$  sind von *Anderson & Freeman* [3] in Form analytischer Ausdrücke für Übergangsfrequenzen und Intensitäten für den Fall einer RF.-Störung im Bereich der  $X$ -Resonanz gegeben worden.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist einerseits eine experimentelle Bestätigung des theoretisch vorausgesagten Doppelresonanzverhaltens. Andererseits soll gezeigt werden, dass mittels dieses Verfahrens Methylkohlenstoffverschiebungen extrem genau gemessen werden können. In der von *Becconsall et al.* [4] beschriebenen Hetero-«Tickling»-Methode zur Bestimmung von Methylkohlenstoffresonanzen wurde auf eine exakte Analyse der Doppelresonanzspektren verzichtet und eine Genauigkeit der Frequenzmessung von lediglich  $\pm 2$  Hz erzielt. Die sehr charakteristische Abhängigkeit des «Tickling»-Effektes von der Lage der Doppelresonanzfrequenz erlaubt jedoch eine Erhöhung der Messgenauigkeit um wenigstens eine Grössenordnung.

**Doppelresonanzverhalten eines schwach gekoppelten Spinsystems.** – Für den Spezialfall eines sehr schwachen Störfeldes:

$$\gamma_x H_2 \ll 2\pi J \quad (1)$$

und einer Doppelresonanzfrequenz  $\nu_2$ , die mit derjenigen eines  $X$ -Überganges identisch ist, können die zu erwartenden Doppelresonanzspektren auf Grund der in [3] prinzipiell deduzierten Regeln besonders leicht vorausgesagt werden. Entsprechend diesen Grundlagen gilt:

*I.* Wird ein  $X$ -Übergang eines  $A_m X_n$ -Systems durch ein Störfeld  $H_2$  gestört, so werden sämtliche Linien des  $A$ -Teils unter der Voraussetzung

$$\gamma_x H_2 > 1/T_2 \quad (2)$$

in Submultiplette aufgespalten (Störung grösser als die Linienbreite der gestörten Linie).

*II.* Ist der Gesamtspin der  $X$ -Kerne  $S$ , so wird jede der  $2S + 1$  Linien des ursprünglichen  $A$ -Multipletts in ein Submultiplett, bestehend aus  $2S + 1$  Linien mit dem gegenseitigen Abstand

$$\sigma = \gamma_x H_2 / 2\pi \text{ [Hz]} \quad (3)$$

aufgespalten. Gilt für den Gesamtspin  $I$  der  $A$ -Kerne

$$I > 1/2, \quad (4)$$

so erscheint im Zentrum jedes Submultipletts eine weitere Linie, die dann mit einer bereits existierenden zusammenfällt, wenn  $S$  ganzzahlig ist.

*III.* Die Summe der Intensitäten der einzelnen Linien eines Submultipletts ist gleich der Intensität der ungestörten Linie. Die relativen Intensitäten innerhalb eines Submultipletts (ohne Berücksichtigung der zusätzlichen Linie für  $I > 1/2$ ) sind durch den Binomialkoeffizienten

$$\binom{2S}{S+M} \quad (5)$$

gegeben, wobei  $M$  der magnetischen Quantenzahl der  $X$ -Kerne entspricht.

**Resultate und Diskussion.** – Da im  $A_3 X$ -System der Gesamtspin  $I$  der  $A$ -Kerne  $3/2$  beträgt, ist neben der Aufspaltung der beiden Linien des  $A$ -Teils in ein Subdublett mit dem gegenseitigen Linienabstand  $\gamma_x H_2 / 2\pi$  eine zusätzliche mittlere Linie der ursprünglichen Frequenz zu erwarten. Zur Berechnung der relativen Intensitäten der einzelnen Linien wurden die in Tab. 1 der Ref. [3] aufgeführten expliziten Ausdrücke herangezogen. Dies führt zu zwei Subtripletten mit den relativen Intensitäten 1,5:7:1,5 bzw. 3,5:3:3,5, je nachdem ob eine äussere oder innere Linie des  $X$ -Quadrupletts gestört wird. Die theoretischen Doppelresonanzspektren sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Als Beispiel eines  $A_3 X$ -Systems wurde Acetonitril gewählt, welches in Flüssigkeit als Folge seines niedrigen Molekulargewichtes und der geringen Viskosität zu relativ intensiven und schmalen Kernresonanzsignalen Anlass gibt. Von den drei in messbarer Konzentration natürlich vorkommenden Isotopenspezies  $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{CN}$ ,  $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{CN}$  und  $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{CN}$ , ist letztere, in welcher der Kohlenstoff mit einer Kopplungskonstanten  $|J_{\text{CH}}| = 136,1 \pm 0,1 \text{ Hz}$  mit den Methylprotonen koppelt, für ein Doppelresonanzexperiment der beschriebenen Art besonders geeignet.

Fig. 2 zeigt einen der beiden  $^{13}\text{C}$ -Satelliten der Spezies  $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{CN}$  ohne Störung und bei gleichzeitiger schwacher Störung einer äusseren bzw. inneren Linie des  $^{13}\text{C}$ -

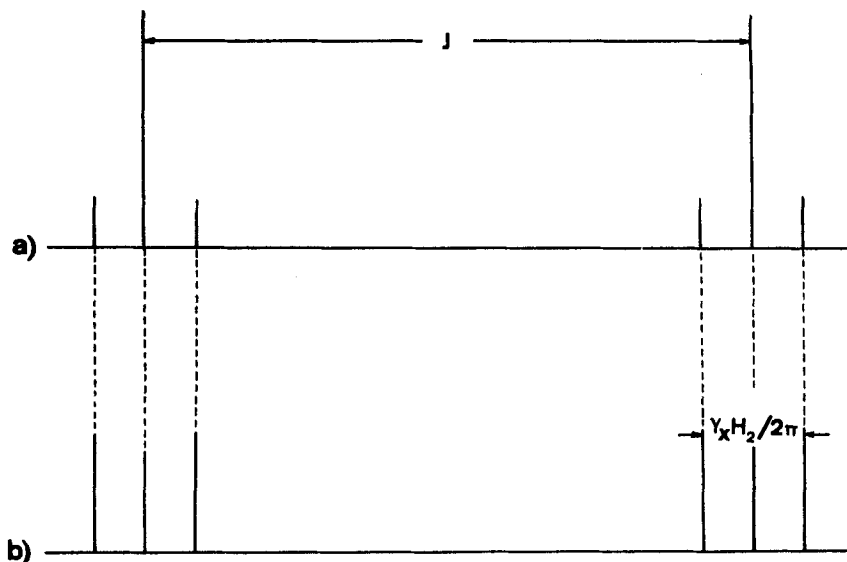


Fig. 1. Theoretische Doppelresonanzspektren des A-Teils eines  $A_3X$ -Systems bei gleichzeitiger Störung eines X-Überganges unter der Bedingung  $\gamma_x H_2 \ll 2\pi J$

- a) Störung einer äusseren Quadruplettlinie:  $\nu_x - \nu_2 \pm 3/2 J = 0$   
 b) Störung einer inneren Quadruplettlinie:  $\nu_x - \nu_2 \pm 1/2 J = 0$

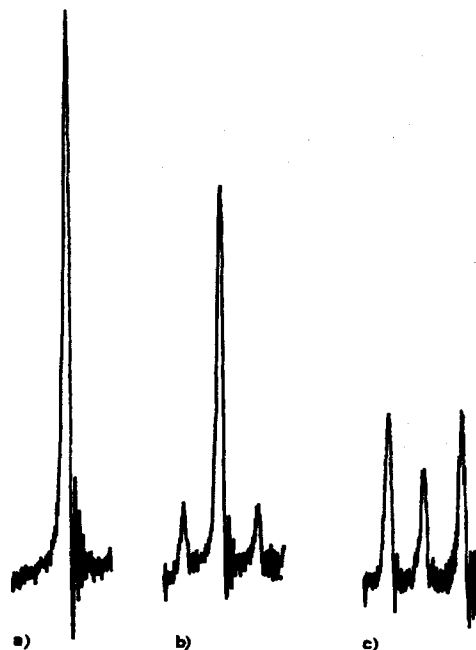


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$ -Satellit der Isotopenspezies  $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{CN}$  (nat. Häufigkeit) im Protonenspektrum von Acetonitril

- a) ohne Störung  
 b) bei gleichzeitiger Störung einer äusseren Linie des  $^{13}\text{C}$ -Quadrupletts  
 c) bei gleichzeitiger Störung einer inneren Linie des  $^{13}\text{C}$ -Quadrupletts

Quadrupletts mit einem für dieses Experiment typischen Wert des Störfeldes von  $\gamma_{^{13}\text{C}}H_2/2\pi = 7,6$  Hz.

Die Abhängigkeit der Submultiplettstruktur von der Doppelresonanzfrequenz  $\nu_2$  ermöglicht eine ausserordentlich genaue Messung von  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen. Ist  $\nu_2$  mit einem der  $^{13}\text{C}$ -Übergänge nicht mehr exakt in Resonanz;

$$\nu_x - \nu_2 + Jm \neq 0, \quad (6)$$

so wird die Entartung der äusseren Linien des Subtripletts aufgehoben, wodurch eine zusätzliche Aufspaltung auftritt. Fig. 3 zeigt berechnete und experimentelle Doppelresonanzspektren eines  $^{13}\text{C}$ -Satelliten von  $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{CN}$  für verschiedene Werte des «Offset»-Parameters

$$\delta = \nu_x - \nu_2 + J/2. \quad (7)$$

Für  $\delta = 0,4$  Hz ist eine deutliche Aufspaltung der beiden äusseren Linien zu beobachten, während jedoch bereits bei wesentlich kleineren Werten von  $\delta$  (um 0,2 Hz) eine Störung der Symmetrie sowie eine Verbreiterung der äusseren Subtriplett-Linien auftritt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass diese zusätzliche Aufspaltung gerade der Grösse des «Offset»-Parameters  $\delta$  entspricht, d. h. ein direktes Mass für die Abweichung der Doppelresonanzfrequenz von der entsprechenden  $X$ -Resonanz darstellt.

Es ist naheliegend, zu einer ersten Lokalisierung der  $^{13}\text{C}$ -Übergänge den INDOR-«Sweepmode» [5] heranzuziehen. Da im INDOR-Spektrum die Intensitätsänderung einer bestimmten Linie in Abhängigkeit einer kontinuierlich variierenden Störung beobachtet wird, ist aus den obigen Resultaten leicht zu erkennen, dass das zu erwartende Spektrum bezüglich der relativen Signalstärken kein exaktes Duplikat des direkten  $X$ -Spektrums sein kann. Steht nämlich  $\nu_2$  mit einem  $X$ -Übergang in Resonanz, so erfährt die beobachtete  $A$ -Linie eine Intensitätseinbusse von 30% bzw. 70%, je nachdem ob es sich beim gestörten Übergang um eine äussere oder innere Quadruplettlinie handelt. Dies entspricht aber einer Intensitätsverteilung der INDOR-Linien im Verhältnis 3:7:7:3. Das in Fig. 4 wiedergegebene INDOR-Spektrum des  $^{13}\text{C}$ -Satelliten bei hoher Frequenz zeigt überdies die charakteristischen Signalverzerrungen, die darauf zurückzuführen sind, dass der beobachtete «Tickling»-Effekt stets mit einer gleichzeitigen Anregung von «Transient Nutations» [6] [7] positiver Signale in Konkurrenz steht [8]. Aus diesem Grund ist insbesondere bei Linie 4, etwas weniger ausgeprägt bei den Linien 1 und 3, ein Ansteigen der Basislinie nach dem Durchlauf der Doppelresonanzfrequenz durch die entsprechenden  $X$ -Resonanzen zu beobachten. Dieses Phänomen wird durch das INDOR-Spektrum desselben  $^{13}\text{C}$ -Satelliten in Fig. 5 veranschaulicht, in welchem die Bedingungen für die Amplituden von  $H_1$  und  $H_2$  so gewählt wurden [8], dass ausschliesslich «Transient Nutations» angeregt wurden<sup>1)</sup>. In diesem Spektrum weist tatsächlich Linie 4 das stärkste positive Signal auf, gefolgt von den Linien 1 und 3. Das entsprechende INDOR-Spektrum des Satelliten bei tiefer Frequenz weist eine zu ersterem spiegelbildliche Intensitätsverteilung auf, worauf an anderer Stelle bereits verwiesen wurde [8].

<sup>1)</sup> Zu diesem Zweck wurde  $H_1$  bis zur starken Sättigung des entsprechenden Protonensignals erhöht, während  $H_2$  zur Unterdrückung des «Tickling»-Effektes etwas reduziert wurde.

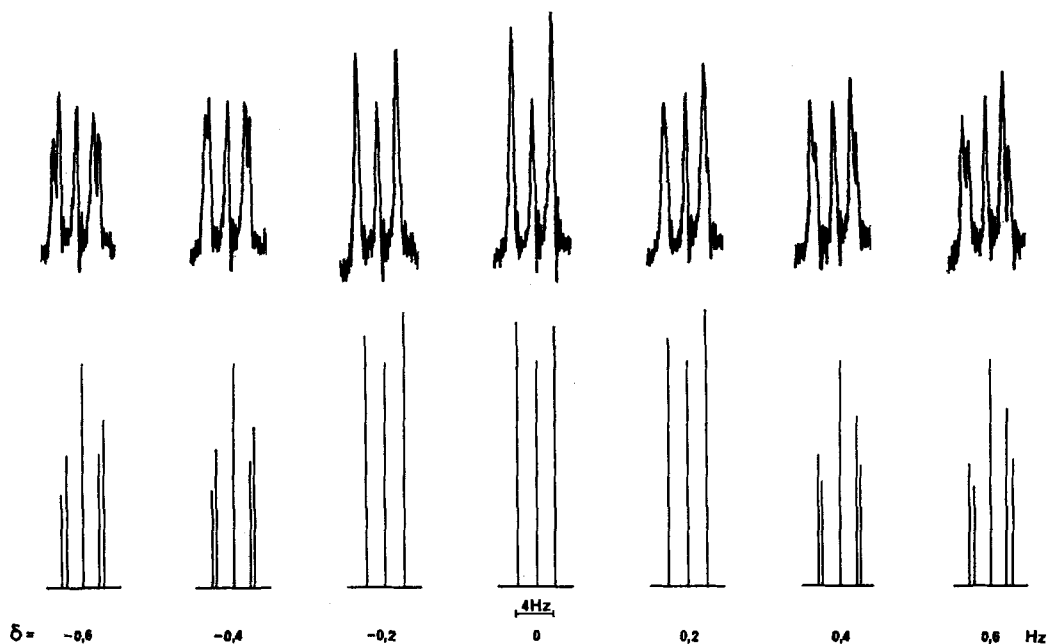


Fig. 3. Theoretische und experimentelle Spektren eines  $^{13}\text{C}$ -Satelliten von  $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{CN}$  (nat. Häufigkeit) bei gleichzeitiger schwacher Störung  $\gamma_{^{13}\text{C}}\text{H}_2/2\pi = 4,0$  Hz im Bereich einer mittleren  $^{13}\text{C}$ -Quadruplettlinie für verschiedene Werte des «Offset»-Parameters  $\delta = \nu_x - \nu_2 + J/2$

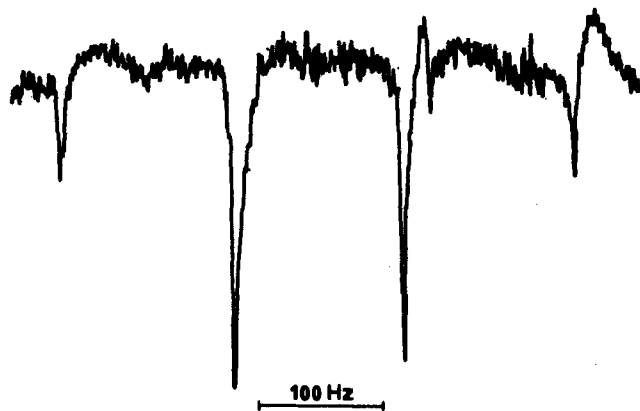


Fig. 4.  $^{13}\text{C}$ -INDOR-Spektrum des  $^{13}\text{C}$ -Satelliten bei hoher Frequenz in  $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{CN}$  (nat. Häufigkeit) unter «Tickling»-Bedingungen

Das Ansteigen der Basislinie unmittelbar rechts der Signale ist der gleichzeitigen Erzeugung von «Transient Nutations» zuzuschreiben.

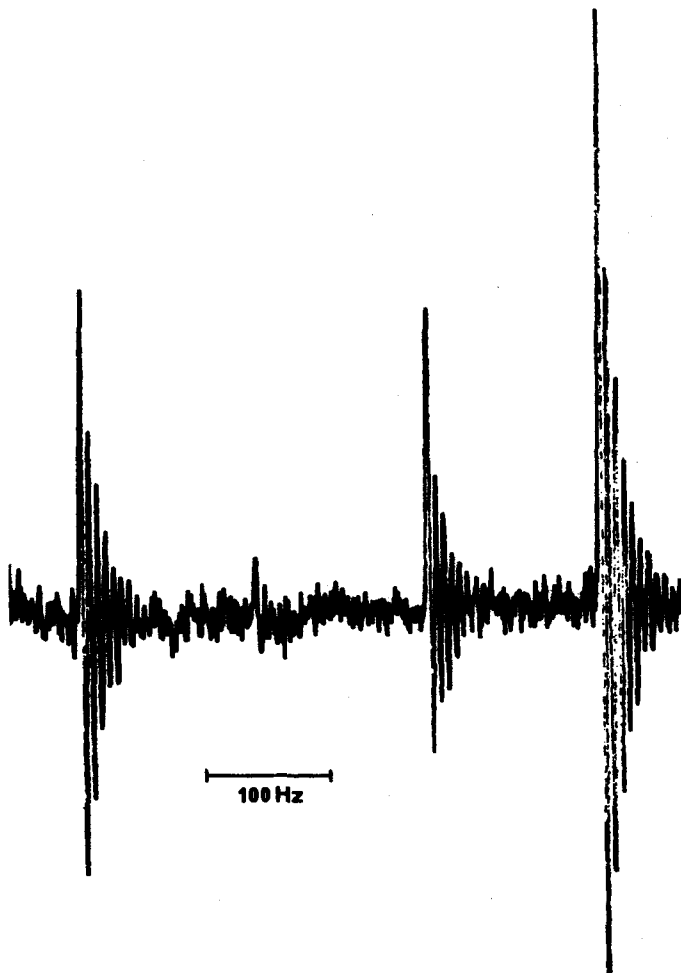


Fig. 5.  $^{13}\text{C}$ -INDOR-Spektrum des  $^{13}\text{C}$ -Satelliten bei hoher Frequenz in  $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{CN}$  (nat. Häufigkeit) unter Bedingungen zur Erzeugung von «Transient Nutations»

Zur Unterdrückung des «Tickling»-Effektes wurde die Amplitude von  $H_2$  reduziert und diejenige von  $H_1$  erhöht, bis starke Sättigung des beobachteten Übergangs eintrat<sup>2)</sup>.

**Experimentelles.** – Sämtliche Spektren wurden mittels eines hochauflösenden Kernresonanzspektrometers des Typs HFX-10 der Firma Bruker-Spectrospin aufgenommen. Das Sendersystem des Gerätes besteht aus drei HF-Oszillatoren (Basis-, Mess- und Doppelresonanz-Oszillator). Die Grund- und gleichzeitig Protonenresonanz-Frequenz beträgt 90 MHz, entsprechend 21,14 kG. Die drei Frequenzen werden von Quarzoszillatoren abgeleitet, deren Differenzfrequenzen durch phasengesteuerte Regelkreise auf die entsprechenden Frequenzabstände eingeregelt werden. So wird z. B. die  $^{13}\text{C}$ -Doppelresonanzfrequenz von 22,62 MHz durch Mischen der 90 MHz-Frequenz des Doppelresonanzkanals mit der Differenzfrequenz von 67,38 MHz erzeugt. Die Referenzniederfrequenzen

<sup>2)</sup> Aus der «Sweep»-Geschwindigkeit  $d\nu_2/dt = 4,8 \text{ Hz/s}$  konnte für die Frequenz der nicht mit Wiggles zu verwechselnden Torrey-Schwingungen ein Wert von 0,67 Hz ermittelt werden. Dies entspricht der Amplitude des  $H_1$ -Feldes in Frequenzeinheiten [6].

$\nu_1$  (Messkanal  $^1\text{H}$ ) und  $\nu_2$  (Doppelresonanzkanal  $^{13}\text{C}$ ) werden durch Spannungs/Frequenz-Wandler mit einer Frequenzkonstanz von 0,1 Hz über den ganzen Frequenzbereich von  $\pm 11400$  Hz in beiden Kanälen oder 0,01 Hz über einen Regelbereich von  $\pm 1140$  Hz erzeugt. Die beiden «Frequenzsweeps» ermöglichen in Doppelresonanzexperimenten grundsätzlich das Arbeiten in folgenden zwei «Sweepmodes»:

$\nu_1$  variabel,  $\nu_2$  konstant: üblicher «Frequenzsweep»  
 $\nu_1$  konstant,  $\nu_2$  variabel: *INDOR*

Infolge der Protonenstabilisation werden sämtliche Doppelresonanzfrequenzen direkt auf Tetramethylsilan bezogen, was die Verwendung einer internen  $^{13}\text{C}$ -Referenz erübrigt. Die in Stellung  $\nu_2 - \nu_0$  am Frequenzmesser abgelesene Referenzniederfrequenz bezieht sich auf einen virtuellen Standard, der jedoch gegenüber der Frequenz des Stabilisationssignals konstant ist.

Acetonitril (*Fisher Scientific Company*) gelangte ohne weitere Reinigung oder Entgasung in Proberöhrchen von 5 mm Aussendurchmesser zur Messung. Die Verbindung enthielt ca. 5% Tetramethylsilan, das als Protonenreferenz und zur Kernstabilisation diente. Die erreichbare Messgenauigkeit liegt in der Grössenordnung von  $\pm 0,2$  Hz, entsprechend 0,002 ppm.

Die vorliegende Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Freeman & W. A. Anderson, J. chem. Physics 39, 806 (1963); R. Freeman, *ibid.* 40, 3571 (1964).
- [2] R. Freeman & W. A. Anderson, J. chem. Physics 37, 2053 (1962).
- [3] W. A. Anderson & R. Freeman, J. chem. Physics 37, 85 (1962).
- [4] J. H. Allen, J. K. Becconsall & D. W. Turner, J. sci. Instr. 41, 673 (1964); J. K. Becconsall & P. Hampson, Mol. Physics 10, 21 (1966).
- [5] E. B. Baker, J. chem. Physics 37, 911 (1962).
- [6] J. A. Ferretti & R. Freeman, J. chem. Physics 44, 2054 (1966).
- [7] D. Zissow & E. Lippert, J. mol. Struct. 1968, 248.
- [8] F. W. Wehrli & W. Simon, Helv. 52, 1749 (1969).

## 191. Oxymercuration. Substituted 9-Oxabicyclo[4.2.1]- and 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonanes

by C. Ganter, K. Wicker, W. Zwahlen

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

and K. Schaffner-Sabba

Department Forschung Pharma, J. R. Geigy AG, Basel

(27. VII. 70)

*Summary.* Oxymercuration of *cis,cis*-1,5-cyclooctadiene (**1**), followed by treatment with potassium iodide and subsequent reaction with iodine, leads to six isomeric diiodides which represent the three possible stereoisomers **2**, **3**, and **4** of 2,5-diiodo-9-oxabicyclo[4.2.1]nonane as well as **5**, **6**, and **7** of 2,6-diiodo-9-oxabicyclo[3.3.1]nonane. The isolation, structure determination and some reactions of these diiodo compounds **2–7** are described.

In connection with studies on heterocyclic compounds we recently synthesized 2-oxa-6-thia-adamantane [1]. As starting material we used 9-oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene (**13**), the synthesis of which was described by *Stetter et al.* [2]. Following the published procedure (treatment of *cis,cis*-1,5-cyclooctadiene (**1**) with mercuric acetate