

Der Einfluß von Hydroxylgruppen auf die Größe der ^{13}C , ^{13}C -Kopplungskonstanten

Michael Stöcker*

Kjemisk institutt, Universitetet i Bergen, N-5014 Bergen, Norwegen

(Eingegangen 27. April 1982. Angenommen 18. Mai 1982)

The Influence of Hydroxyl Groups on the Magnitude of ^{13}C , ^{13}C Coupling Constants

The ^{13}C , ^{13}C coupling constants of some alcohols with different structures were determined and the influence of hydroxyl groups on the magnitude of the coupling constants was evaluated by comparison of the data with the values obtained for the corresponding hydrocarbons. It is shown, that the introduction of a hydroxyl group in an organic molecule leads to an increase of the $^1J(\text{CC})$ coupling constant of about 3 Hz.

(Keywords: Alcohols; Coupling constants, ^{13}C — ^{13}C ; NMR-Spectroscopy)

Einleitung

Seit die ^{13}C , ^{13}C -Kopplungskonstanten nützliche Aussagen über die elektronische Struktur organischer Moleküle erlauben, wurde eine Vielzahl von Verbindungen vermessen^{1,2}, und die Fülle des gesammelten Datenmaterials führte zu einer Reihe von Struktur-Kopplungskonstanten-Beziehungen³. Von besonderem Interesse sind die gefundenen Abhängigkeiten der ^{13}C , ^{13}C -Kopplungskonstanten von dem Produkt der s-Anteile der an der Bindung beteiligten Kohlenstoffhybridorbitale^{4,5}. Auch der Einfluß von Substituenten und die Variation der Bindungs- und Diederwinkel führt zu meßbaren Veränderungen der Kopplungskonstanten³. In jüngster Zeit konnte außerdem eine Additivität der ^{13}C , ^{13}C -Fernkopplungskonstanten in cyclischen Verbindungen festgestellt werden⁵⁻⁷.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über den Einfluß von Hydroxylgruppen auf die Größe der $^1J(\text{CC})$ -Kopplungskonstanten in

* Jetzige Adresse: Sentralinstitutt for industriell forskning, Postboks 350 Blindern, N-Oslo 3, Norwegen.

Verbindungen mit unterschiedlicher Geometrie und Hybridisierung der Kohlenstoffatome.

Ergebnisse

Zu diesem Zweck haben wir die $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten von 2-Propen-1-ol (**4**), 2-Propin-1-ol (**6**), 2-Methylbutan-1-ol (**8**), Hydroxymethylcyclopropan (**16**) und 2,2-Dimethylpropan-1-ol (**20**) gemessen.

Tabelle 1. $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten $J(\text{CC})$ (in Hz)^a und ^{13}C -chemische Verschiebungen $\delta(\text{C})$ (in ppm)

Verbindung	$^1J(\text{C-1}, \text{C-2})$	$^1J(\text{C-2}, \text{C-3})$	$\delta(\text{C-1})$	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-3})$	$\delta(\text{C-4})$	$\delta(\text{C-Me})$
4	45,4	70,0	63,26	138,55	114,25	—	—
6^b	72,3	169,3	49,81	82,42	73,78	—	—
8^c	37,7	34,8	67,50	37,68	26,25	11,44	16,38
16	47,8	13,2	66,72	13,45	2,80	2,80	—
20	37,5	35,7	73,04	32,83	26,53	—	26,53

^a Meßgenauigkeit: $\pm 0,2$ Hz.

^b Weitere Kopplungskonstante: $^2J(\text{C-1}, \text{C-3}) = 12,2$ Hz.

^c Weitere Kopplungskonstanten: $^1J(\text{C-3}, \text{C-4}) = 34,9$ Hz; $^1J(\text{C-2}, \text{C-Me}) = 35,2$ Hz.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die gefundenen Kopplungskonstanten wurden, zusammen mit den bereits bekannten Werten der Alkohole **2**, **10**, **12**, **14**, **18** und **22**, mit den Daten der jeweiligen Kohlenwasserstoffe (**1**, **3**, **5**, **7**, **9**, **11**, **13**, **15**, **17**, **19** und **21**) verglichen (siehe Tab. 2). Bei der Numerierung der Atome in den Verbindungen wurde von den IUPAC-Regeln abgewichen, damit vergleichbare Kopplungskonstanten die gleichen Ziffern erhalten.

Diskussion

Die gemessenen $^1J(\text{CC})$ -Kopplungskonstanten der Alkohole **4**, **6**, **8**, **16** und **20** folgen der von *Frei* und *Bernstein* gefundenen Beziehung über die Abhängigkeit der $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten von der Hybridisierung der an der Bindung beteiligten Kohlenstoffhybridorbitale⁴:

$$^1J(^{13}\text{C},^{13}\text{C}) = 575 \cdot s(i) \cdot s(j) \quad (1)$$

$s(i)$ und $s(j)$ repräsentieren die s-Anteile der Kohlenstoffhybridorbitale.

Auch die $^1J(\text{CC})$ -Werte von Hydroxymethylcyclopropan (**16**) stehen im Einklang mit Gl. (1), wenn man für die Beschreibung der Elektronenstruktur des Cyclopropanes das von *Walsh*¹⁰ entwickelte Modell zugrunde legt (sp^2 -hybridisierte Methylenheiten).

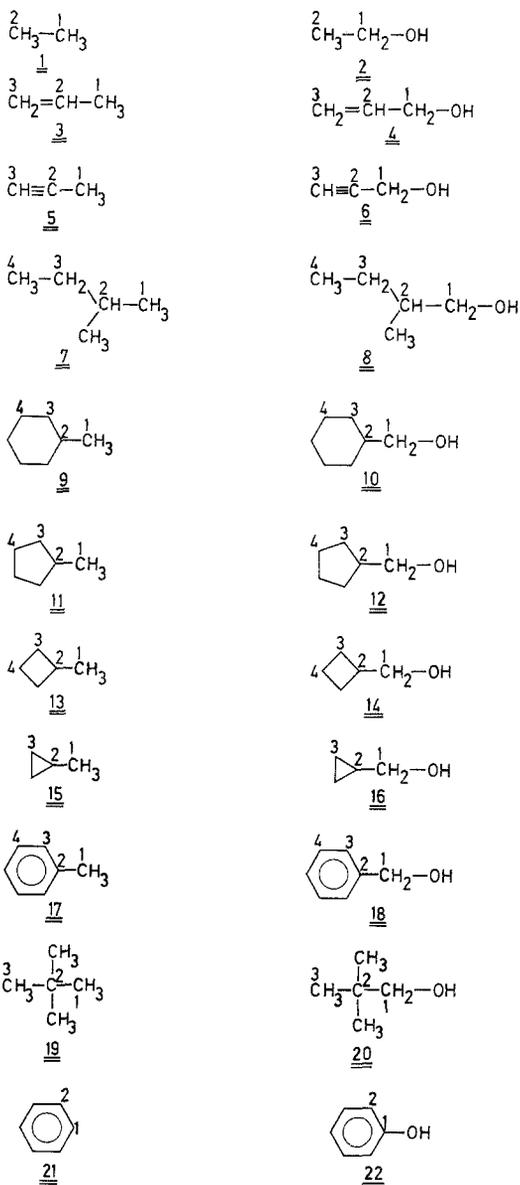


Tabelle 2. 1J (C-1, C-2)-Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen **1** bis **22**^a und Differenzen der 1J (C-1, C-2)-Kopplungskonstanten, Δ^1J (in Hz)^b

Kohlenwasserstoff	1J	Alkohol	1J	Δ^1J
1	34,6	2	37,7	3,1
3	41,9	4	45,4	3,5
5	67,4	6	72,3	4,9
7	35,4	8	37,7	2,3
9	35,7	10	38,3	2,6
11	36,2	12	38,8	2,6
13	36,1	14	39,3	3,2
15	43,4	16	47,8	4,4
17	44,2	18	47,7	3,5
19	33,7	20	37,5	3,8
21	57,0	22	65,6	8,6

^a Die 1J (CC)-Werte der Kohlenwasserstoffe **7**, **9** und **11** wurden von *W. Lüttke* et al. gemessen, vgl. Lit.⁸. Die Kopplungskonstanten der Verbindungen **13** bis **15** wurden aus früheren Arbeiten übernommen, vgl. Lit.⁹. Alle anderen Daten, mit Ausnahme der in dieser Arbeit gemessenen Kopplungskonstanten der Alkohole **4**, **6**, **8**, **16** und **20**, wurden den Literaturzusammenstellungen von *V. Wray* und *P. E. Hansen* entnommen, vgl. Lit. Lit.^{1,2}.

^b $\Delta^1J = ^1J$ (Alkohol) — 1J (Kohlenwasserstoff).

Die Einführung einer Hydroxylgruppe in ein spannungsfreies, gesättigtes System führt zu einer durchschnittlichen Erhöhung der 1J (CC)-Kopplungskonstante von 2,9 Hz. Der Anstieg der Kopplungskonstante durch den Einfluß eines elektronegativen Substituenten wurde schon früher beobachtet¹¹. Er erklärt sich wie folgt: Ein elektronenziehender Substituent erhöht den p-Charakter des Kohlenstoffhybridorbitals, welches mit dem Substituenten eine σ -Bindung bildet. Das führt zu einer Erhöhung des s-Charakters derjenigen Kohlenstoffhybridorbitale desselben C-Atoms, die eine CC-Bindung bilden. Unter der Annahme, daß nur der *Fermi*-Kontaktterm für die Spin—Spin-Wechselwirkung maßgebend ist¹², führt die Erhöhung des s-Anteils nach Gl. (1) zu einem Anwachsen der jeweiligen Kopplungskonstanten.

Beim Übergang vom gesättigten System mit sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen (wie z. B. das Verbindungspaar **1**, **2**) zu Molekülen mit sp^2 - und sp -hybridisierten C-Atomen (Verbindungspaare **3**, **4** und **5**, **6**) beobachtet man jeweils eine Erhöhung der Kopplungskonstantendifferenz Δ^1J . Die Erhöhung von Δ^1J erfolgt nahezu linear mit dem Anwachsen des s-Charakters der Kohlenstoffhybridorbitale. Legt man bei der Einführung einer Hydroxylgruppe in ein gesättigtes System (sp^3 -Hybridisierung, 25% s-Anteil in den Hybridorbitalen am C-2-

Atom) eine Erhöhung der $^1J(\text{CC})$ -Kopplungskonstante von 2,9 Hz zugrunde, so erwartet man für ein Molekül mit sp^2 -Hybridisierung am C-2 Atom (33% s-Anteil) ein Δ^1J von 3,8 Hz und für eine Verbindung mit sp -Hybridisierung am C-2-Atom (50% s-Anteil) ein Δ^1J von 5,8 Hz. Experimentell findet man für Systeme mit sp^2 -Hybridisierung am C-2 ein Δ^1J von 3,5 Hz (Verbindungspaar **3**, **4**) 4,4 Hz (**15**, **16**) und 3,5 Hz (**17**, **18**). Beim Propin-Verbindungspaar **5**, **6** (sp -Hybridisierung am C-2) wurde ein Δ^1J -Wert von 4,9 Hz erhalten (erwartet: 5,8 Hz). Besonders groß ist die Erhöhung der Kopplungskonstante beim System mit zwei sp^2 -hybridisierten C-Atomen (8,6 Hz, Verbindungspaar **21**, **22**). Das Ergebnis entspricht in etwa den Erwartungen für Moleküle mit zwei sp^2 -hybridisierten C-Atomen: $\Delta^1J = 2 \cdot 3,8 \text{ Hz} = 7,6 \text{ Hz}$. Die gefundene Linearität gilt auch bei den Verbindungen mit sp^2 -hybridisierten C-2 Atomen, die im übrigen sehr unterschiedlichen Charakter haben, wie z. B. beim Olefin, Aromat und Cyclopropanderivat. Die ermittelten Δ^1J -Werte für die Cycloalkansysteme **9**—**16** zeigen deutlich eine Erhöhung von Δ^1J mit wachsender Ringspannung. Während der fünf- und sechsgliedrige Ring dem offenkettigen System sehr ähnlich ist, bestätigt das Cyclopropanverbindungspaar **15**, **16** mit einem Δ^1J -Wert von 4,4 Hz, daß der dreigliedrige Ring mit sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffhybridorbitalen beschrieben werden kann (Modell von *Walsh*¹⁰).

Bei der Diskussion der Δ^1J -Daten muß man die Meßgenauigkeit der $^1J(\text{CC})$ -Kopplungskonstanten berücksichtigen, die in den meisten Fällen bei $\pm 0,2 \text{ Hz}$ liegt. Trotz dieser Einschränkung lassen die Ergebnisse dieser Arbeit die Feststellung zu, daß die Einführung einer Hydroxylgruppe in ein organisches Molekül, nach Abzug anderer Effekte wie z. B. Hybridisierung, zu einer Erhöhung der $^1J(\text{CC})$ -Kopplungskonstante von etwa 3 Hz führt. Dieser Effekt ist nur auf die Substitution zurückzuführen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir auch die $^2J(\text{C-1, C-3})$ -Fernkopplungskonstante des 2-Propin-1-ols (**6**) gemessen (12,2 Hz). Ein Vergleich mit der entsprechenden Kopplungskonstante des Kohlenwasserstoffs Propin (**5**), $^2J(\text{C-1, C-3}) = 11,8 \text{ Hz}$ ^{11b}, zeigt eine nur geringfügige Erhöhung des absoluten Betrages der Kopplungskonstante. Da dieser Effekt innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, kann kein Rückschluß über die Größe des Einflusses einer Hydroxylgruppe auf den Betrag einer $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Fernkopplungskonstante gezogen werden.

Dank

Der Autor dankt Herrn cand. real. *Tore Skjetne*, Universität Trondheim (NLHT), für die Aufnahme der Spektren am WM-400 NMR-Spektrometer.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen wurden von der Firma Fluka bezogen. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit zwei Puls-*Fourier*-Transform-NMR-Spektrometern der Firma Bruker-Physik, Karlsruhe, aufgenommen: CXP 100-NMR-Spektrometer mit einer Meßfrequenz von 22,63 MHz (Universität Bergen) und WM-400-NMR-Spektrometer mit einer Meßfrequenz von 100,61 MHz (Universität Trondheim, NLHT).

Die ^{13}C , ^{13}C -Kopplungskonstanten und die ^{13}C -chemischen Verschiebungen wurden durch Aufnahme von ^1H -breitbandentkoppelten Spektren an Lösungen von **4** und **6** in Aceton- d_6 und **8**, **16** und **20** in Benzol- d_6 ermittelt. Einige ^{13}C , ^{13}C -Kopplungskonstanten wurden mit der „Double-Quantum Coherence“-Technik INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment) von A. Bax, R. Freeman und S. P. Kempell¹³ gemessen. Die Proben hatten eine Konzentration von etwa 70 Gew. % und wurden in 5- und 10-mm-Röhrchen gemessen. Die Lösungsmittel dienten sowohl als interner Deuterium-Lock wie auch als innerer Standard (δ Aceton- d_6 : 29,80 ppm gegen *TMS*; δ Benzol- d_6 : 128,00 ppm gegen *TMS*). Zur Bestimmung der ^{13}C , ^{13}C -Kopplungskonstanten wurde Teilspektren von 800 Hz und 2000 Hz „sweep-width“ unter Benutzung von 16 K- und 64 K- Datenspeichern registriert.

Literatur

- 1 Wray V., in: Progress in NMR Spectroscopy (Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H., Hrsg.), Bd. 13, S. 177. Oxford: Pergamon Press. 1979.
- 2 Wray V., Hansen P. E., in: Annual Reports on NMR Spectroscopy (Webb G. A., Hrsg.), Bd. 11 A, S. 99. London: Academic Press. 1981.
- 3 Hansen P. E., in: Annual Reports on NMR Spectroscopy (Webb G. A., Hrsg.), Bd. 11 A, S. 65. London: Academic Press. 1981.
- 4 Frei K., Bernstein H. J., J. Chem. Phys. **38**, 1216 (1963).
- 5 Klessinger M., Stöcker M., Org. Magn. Reson. **17**, 97 (1981).
- 6 Marshall J. L., Faehl L. G., Kattner R., Org. Magn. Reson. **12**, 163 (1979).
- 7 Klessinger M., van Meegen H., Wilhelm K., Chem. Ber. **115**, 50 (1982).
- 8 Lüttke W., Becher G., Machinek R., Wardeiner J., Bergholz R. B., private Mitteilung, zitiert von Egli H., von Philipsborn W., Tetrahedron Lett. **1979**, 4265.
- 9 Stöcker M., Klessinger M., Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1960; Stöcker M., Klessinger M., Org. Magn. Reson. **12**, 107 (1979).
- 10 Walsh A. D., Trans. Faraday Soc. **45**, 179 (1949); Walsh A. D., Nature (London) **159**, 165, 712 (1947).
- 11 a) Litchman W. M., Grant D. M., J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6775 (1967);
b) Weigert F. J., Roberts J. D., J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6021 (1972);
c) Summerhays K. D., Maciel G. E., J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8348 (1972).
- 12 Ramsey N. F., Phys. Rev. **91**, 303 (1953).
- 13 Bax A., Freeman R., Kempell S. P., J. Amer. Chem. Soc. **102**, 4849 (1980).