

Die einzelnen Beiträge dieser vier Effekte zur Gesamtbreite der Linien können hier nicht angegeben werden. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß noch andere Einflüsse auf die Linienbreite auftreten, da wir Magnetfeldinhomogenitäten und Mikrowellessättigung bei unseren Messungen weitgehend ausgeschlossen haben.

#### 4. Schluß

Es wurden einige freie Radikale untersucht, die bei der radikalischen Polymerisation von Monomeren auftreten. Ihre ESR-Spektren werden dargestellt und vollständig interpretiert. Bei der Diskussion von Aufspaltungsparametern und Linienbreiten werden neuartige einfache Regeln und Modelle entwickelt, durch die das gesamte experimentelle Mate-

rial erfaßt werden kann. Der dabei angegebene semi-empirische Ansatz zur Berechnung von Spindichten in Alkyradikalen kann unmittelbar auch auf andere, hier nicht untersuchte Radikale angewandt werden. Seine quantentheoretische Begründung steht zwar noch aus, trotzdem liefert er in vielen Fällen Werte, deren Genauigkeit die einer quantentheoretischen Berechnung nach den üblichen Näherungsverfahren übertrifft.

Ich danke Herrn Professor Dr. K.-H. HELLWEGE für sein anspornendes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dr. U. JOHNSEN für viele Diskussionen und Fr. von ALLEN für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen. Herrn Dr. R. W. FESSENDEN und Herrn Dr. R. H. SCHULER, Mellon-Institute, Pittsburgh, USA, bin ich für die freundliche Übersendung eines Vorabdrucks ihrer umfangreichen Arbeit<sup>6</sup> ebenfalls zu Dank verpflichtet.  
— Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung unterstützt.

## Über die C<sup>13</sup>-H- und H-C-C-H-Spinkopplung und ihre Abhängigkeit von den Valenzwinkeln in einigen ungesättigten carbocyclischen und heterocyclischen Molekülen

Von B. DISCHLER

Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.\*

(Z. Naturforschg. 19 a, 887—895 [1964]; eingegangen am 8. Februar 1964)

Unter Zugrundelegung des am Methan bestimmten Proportionalitätsfaktors zwischen C<sup>13</sup>-H-Kopplungsparameter und s-Anteil des hybridisierten C-Orbitals der C-H-Bindung werden die s-Anteile und Valenzwinkel der ebenen carbocyclischen Fünf-, Sechs- und Siebenringe bestimmt. Die aus diesen Daten sich ergebende lineare Beziehung zwischen Valenz- und Strukturwinkel wird auf einige heterocyclische Fünf- und Sechsringe angewandt und führt zur Bestimmung charakteristischer Parameter des „Heteroeffekts“, die in den hier vorliegenden Näherungen additives Verhalten zeigen. Entsprechende Betrachtungen können auch für den Parameter der Protonen-ortho-Kopplung durchgeführt werden. In beiden Fällen wird der Einfluß der Elektronegativität der Substituenten diskutiert.

Mit dem VARIAN-Kernresonanzspektrometer V 4302 wurden die Protonenresonanzspektren von Thiophen, Furan und Pyrrol einschließlich der C<sup>13</sup>-Satelliten untersucht. Ein Teil der Ergebnisse ist bereits veröffentlicht worden<sup>1, 2</sup>. Die Analyse der Spektren lieferte u. a. die Kopplungsparameter  $J(\text{C}^{13}\text{H})^3$  und  $J(\text{HH})_{\text{ortho}}$  (H—C—C—H-Kopplung der orthoständigen Protonen) der indirekten Spin-Spin-Wechselwirkung. Aus Untersuchungen an ähnlichen Ring-

systemen ist bekannt, daß diese Parameter in einem systematischen Zusammenhang mit der Ringgröße, bzw. mit den Valenzwinkeln stehen. So fand LAUTERBUR<sup>4</sup> folgende Abnahme des C<sup>13</sup>-H-Kopplungsparameters in der Reihe der ebenen carbocyclischen Ringe: ca. 175 Hz bei Fünfringen, 159 Hz bei Benzol und ca. 154 Hz bei Siebenringen. Bei der H—H-ortho-Kopplung wurde hingegen ein Anwachsen in derselben Reihenfolge beobachtet<sup>5</sup>: 1 bis 4 Hz bei

\* Eckerstr. 4.

<sup>1</sup> B. DISCHLER u. W. MAIER, Z. Naturforschg. 16 a, 318 [1961].  
<sup>2</sup> B. DISCHLER u. G. ENGLERT, Z. Naturforschg. 16 a, 1180 [1961].

<sup>3</sup> B. DISCHLER, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1962.

<sup>4</sup> P. C. LAUTERBUR, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1838 [1961].

<sup>5</sup> J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw Hill, New York 1959.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Fünfringen, 5 bis 9 Hz bei Sechsringen und 10 bis 13 Hz bei Siebenringen. Diese Zusammenhänge sind mehrfach erörtert worden<sup>6, 7</sup>. Nachdem durch Untersuchungen in jüngerer Zeit<sup>2, 3, 8-10</sup> weitere Daten hinzugekommen sind, erscheint es wünschenswert, das nun vorliegende Material erneut zu diskutieren.

Ausgehend von dem Konzept der gebogenen Bindungen (*bent bonds*) wird unterschieden zwischen Valenzwinkel (= Winkel zwischen den hybridisierten atomaren  $\psi$ -Funktionen, *inter orbit angle*) und Strukturwinkel (= Schnittwinkel der Kernverbindungslien)<sup>4, 11-13</sup>. Letztere sind in den hier interessierenden Fällen bekannt (z. B. aus Mikrowellenspektren). Die Valenzwinkel lassen sich unter gewissen Voraussetzungen aus der C<sup>13</sup>-H-Spinkopplung ermitteln, die zunächst behandelt werden soll.

### 1. Die C<sup>13</sup>-H-Spinkopplung

Die C<sup>13</sup>-H-Kopplung sollte nach theoretischen Überlegungen<sup>14-16</sup> in erster Näherung proportional zum s-Anteil in dem hybridisierten C-orbital der C-H-Bindung sein. Diese Vorstellung konnte an offenkettigen Verbindungen experimentell gut bestätigt werden<sup>14</sup>. Aus dem C<sup>13</sup>-H-Kopplungspараметer des Methans (125 ± 1 Hz) erhält man den Proportionalitätsfaktor zu (500 ± 4 Hz) und damit folgende halbempirische Beziehung<sup>14</sup>:

$$J(\text{C}^{13}\text{H}) = 500 \varrho_{\text{CH}}. \quad (1)$$

Der s-Anteil  $\varrho$  ist allgemein durch den Hybridisierungsparameter  $\lambda$  des normierten hybridisierten C-orbitals bestimmt:

$$\varrho = 1/(1 + \lambda^2), \quad (2\text{ a})$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (\psi_s + \lambda \psi_p), \quad (2\text{ b})$$

$$\psi = \sqrt{\varrho} \psi_s + \sqrt{1-\varrho} \psi_p \quad (2\text{ c})$$

( $\psi_p$  steht als Abkürzung für diejenige Linearkombination der  $p_x$ -,  $p_y$ - und  $p_z$ -Funktionen, die genau in Richtung der betreffenden Valenz weist).

<sup>6</sup> R. J. ABRAHAM u. H. J. BERNSTEIN, Canad. J. Chem. **39**, 905 [1961].

<sup>7</sup> H. S. GUTOWSKY u. A. L. PORTE, J. Chem. Phys. **35**, 839 [1961].

<sup>8</sup> S. GRONOWITZ, A. B. HÖRNFIELDT, B. GESTBLÖM u. R. A. HOFFMANN, Arkiv Kemi **18**, 133 [1961].

<sup>9</sup> G. R. REDDY u. J. H. GOLDSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 583 [1962].

<sup>10</sup> a) S. GRONOWITZ u. R. A. HOFFMANN, Arkiv Kemi **16**, 459 [1960]; b) G. S. REDDY, R. T. HOGBOOD JR. u. J. H. GOLDSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 336 [1962].

LIPPERT und PRIGGE<sup>12</sup> haben gezeigt, daß man auch bei cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen die beobachteten  $J(\text{C}^{13}\text{-H})$ -Werte mittels Gl. (1) aus dem s-Anteil erklären kann. Hier werden nun Ringsysteme mit sp<sup>2</sup>-Hybridisierung betrachtet. Um auch die bei Heterocyclen vorliegenden Verhältnisse zu erfassen, wird zunächst mit drei verschiedenen, in der Ringebene liegenden C-orbitals  $\psi_i$ ,  $\psi_j$  und  $\psi_k$  gerechnet. Für ihre s-Anteile gilt:

$$\varrho_i + \varrho_j + \varrho_k = 1. \quad (3)$$

Die Valenzwinkel  $\eta_{ij}$ ,  $\eta_{jk}$  und  $\eta_{ki}$  sind durch die s-Anteile festgelegt. Aus der Orthogonalitätsbedingung folgt nämlich<sup>13</sup>:

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = \sqrt{\varrho_i \varrho_j} + \cos \eta_{ij} \sqrt{1-\varrho_i} \cdot \sqrt{1-\varrho_j} = 0 \quad (4)$$

und entsprechende Gleichungen für  $\eta_{ij}$  und  $\eta_{ki}$ .

In den Fällen, wo durch die C<sup>13</sup>-H-Bindung eine Symmetriechse des Moleküls geht, lassen sich die s-Anteile der an den beiden C-C-Bindungen beteiligten C-orbitals  $\psi_i$  und  $\psi_j$  einander gleichsetzen:  $\varrho_i = \varrho_j$ . Damit erhält man durch Kombination von (3) und (4) die Gleichung

$$\cos \eta_{ij} = - \frac{\varrho_i}{1-\varrho_i} = - \frac{1-\varrho_k}{1+\varrho_k}. \quad (5)$$

$\varrho_k$  ist der in Gl. (1) vorkommende s-Anteil des C-orbitals der C<sup>13</sup>-H-Bindung, und man gewinnt damit für symmetrische C-C<sup>13</sup>H-C-Fragmente die Beziehung:

$$\cos \eta_{ij} = - \frac{500 - J(\text{C}^{13}\text{H})}{500 + J(\text{C}^{13}\text{H})}. \quad (6)$$

Gl. (6), als Diagramm aufgetragen, ergibt die in Abb. 1 eingezeichnete Kurve, wonach beispielsweise für einen C-C<sup>13</sup>-C-Valenzwinkel von 125° eine C<sup>13</sup>-H-Kopplung von 136 Hz, für 115° eine solche von 203 Hz zu erwarten ist. Einem Valenzwinkel von 120° (drei völlig gleichwertige sp<sup>2</sup>-Hybridorbitals) sollte eine Kopplungskonstante von  $J(\text{C}^{13}\text{H}) = 167$  Hz entsprechen. Für Benzol wird experimentell jedoch der Wert  $J(\text{C}^{13}\text{H}) = 159 \pm 1$  Hz gefunden<sup>4, 14</sup>. Man kann das Auftreten dieser Differenz von 8 Hz als

<sup>11</sup> N. MULLER u. D. E. PRITCHARD, J. Chem. Phys. **31**, 1471 [1959].

<sup>12</sup> E. LIPPERT u. H. PRIGGE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 415 [1963].

<sup>13</sup> C. A. COULSON, Valence, Oxford University Press, London 1961, insbesondere S. 203 ff.

<sup>14</sup> N. MULLER u. D. E. PRITCHARD, J. Chem. Phys. **31**, 768 [1959].

<sup>15</sup> H. DREESKAMP u. E. SACKMANN, Z. Phys. Chem. **34**, 273 [1962].

<sup>16</sup> C. JUAN u. H. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **37**, 2198 [1962].

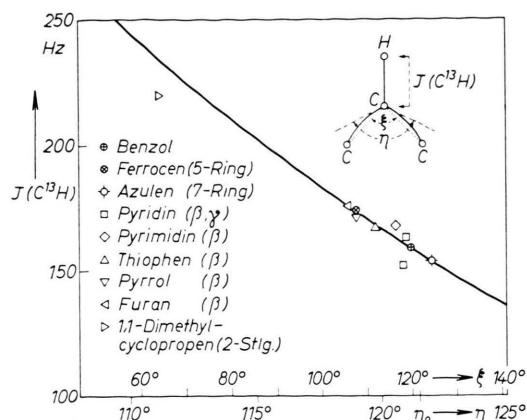


Abb. 1. Experimentelle Spinkopplungsparameter  $J(\text{C}^{13}\text{H})$  aus Tab. 2, aufgetragen über dem C-C<sup>13</sup>-C-Strukturwinkel  $\xi$  bzw. dem nach Gl. (8) berechneten Valenzwinkel  $\eta$ . Die Kurve gibt die Abhängigkeit nach Gl. (6) für  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff wieder. Auf ihr liegen die Punkte für Benzol, Ferrocen und Azulen, deren Valenzwinkel nach Gl. (6) berechnet sind (Tab. 1).

Hinweis auf einen Unterschied zwischen den Hybridisierungsparametern  $\lambda_{\text{CH}}$  und  $\lambda_{\text{CC}}$ , bzw. auf einen von  $120^\circ$  abweichenden Valenzwinkel interpretieren. Analoge Betrachtungen lassen sich auch beim Fünfring des Ferrocens und beim Siebenring des Azulens durchführen. Tab. 1 bringt die nach den Gln. (1), (2 a), (3) und (6) berechneten Werte.

Wie man sieht, ist nach diesen Vorstellungen beim Fünfring und beim Sechsring der C-C-C-Valenzwinkel  $\eta$  größer als der Strukturwinkel  $\xi$  („nach außen gebogene“ Bindungen), beim Siebenring dagegen kleiner. Diese Verhältnisse legen es nahe, erstens einen C-C-C-Strukturwinkel  $\xi_0$  anzugeben, für welchen der Valenzwinkel exakt gleich dem Strukturwinkel wäre ( $\eta_0 = \xi_0$ ) und zweitens für kleine Abweichungen  $\eta - \eta_0$  den einfachen Proportionalitätsansatz zu versuchen:

$$\eta - \eta_0 = c_1(\xi - \xi_0). \quad (7)$$

Nach Bestimmung von  $\xi_0$  und  $c_1$  aus den Daten von Benzol und Ferrocen in Tab. 1 (bei Azulen sind sowohl Winkel als auch Kopplungsparameter zu unsicher) erhält man folgende Beziehung:

$$\eta - 121,5^\circ = 0,18(\xi - 121,5^\circ). \quad (8)$$

Die Genauigkeit von Gl. (8) hängt von den Fehlern der benutzten Eichwerte und der Gültigkeit des Ansatzes (7) ab; für  $100^\circ < \xi < 130^\circ$  dürfte  $\eta$  höchstens  $1$  bis  $2^\circ$  Fehler haben.

In Tab. 2 sind zu 13 bekannten Strukturwinkeln  $\xi$  die zugehörigen Valenzwinkel nach Gl. (8) ausgerechnet. Die zu Gl. (5) gemachte Voraussetzung  $\varrho_i = \varrho_j$  ist zwar nur in drei Fällen streng gültig (Pyridin- $\gamma$ , Pyrimidin- $\alpha'$  und - $\beta'$ ), dürfte aber bei den  $\beta$ -Protonen des Pyridins und der drei Fünfringe noch genügend gut erfüllt sein. Für die  $\alpha$ -Stellung ist dagegen eine gesonderte Behandlung notwendig (siehe Abschnitt 2 u. 3). Der für Cyclopropan berechnete Valenzwinkel kann nur noch als eine grobe Näherung angesehen werden; denn vermutlich gilt dort der lineare Ansatz (7) nicht mehr und außerdem ist  $\varrho_i \neq \varrho_j$ .

In Abb. 1 sind nun in Abhängigkeit des Valenzwinkels  $\eta$  experimentelle C<sup>13</sup>-H-Kopplungsparameter aufgetragen, die recht gut der nach Gl. (6) eingezeichneten Kurve folgen. Ausgenommen sind die C<sup>13</sup>-H-Kopplungen in unmittelbarer Nachbarschaft der Heteroatome; mit ihnen befaßt sich der nächste Abschnitt.

## 2. Einfluß der Heteroatome auf die C<sup>13</sup>-H-Spinkopplung

Wird ein Ringkohlenstoff durch ein Heteroatom  $X$  ersetzt, so sind Änderungen der C<sup>13</sup>-H-Kopplungen zu erwarten, die im folgenden als „Heteroeffekte“ bezeichnet werden (zum Unterschied gegenüber den

Molekül	$J(\text{C}^{13}\text{H})$ (exp.) Hz	$\varrho_{\text{CH}}$ [nach Gl. (1)]	$\lambda_{\text{CH}}$	$\varrho_{\text{CC}}$ [nach Gl. (3)]	$\lambda_{\text{CC}}$	C-C <sup>13</sup> -C- Valenz- winkel $\eta^a$	C-C <sup>13</sup> -C- Struktur- winkel $\xi^b$
Ferrocen (5-Ring)	174 <sup>c</sup>	0,348	1,37	0,326	1,44	119,0°	108,0°
Benzol	159 <sup>c</sup>	0,318	1,46	0,341	1,39	121,2°	120,0°
Azulen (7-Ring)	154 <sup>c</sup>	0,308	1,51	0,346	1,37	122,0°	128,6°

<sup>a</sup> berechnet nach Gl. (6); <sup>b</sup> für regelmäßiges Vieleck; <sup>c</sup> nach Ref. 4.

Tab. 1. Aufstellung der aus dem C<sup>13</sup>-H-Spinkopplungsparameter bestimmten Hybridisierungsparameter und Valenzwinkel und Vergleich mit dem Strukturwinkel für drei ebene Kohlenwasserstoffringe.

Molekül	Position	betr. Winkel	Struktur- winkel	Valenz- winkel $\eta^a$	$J(\text{C}^{13}\text{H})$ (exp.)	Abweichung $\Delta J$ von der Kurve in Abb. 1
			$\xi$	Grad	Grad	Hz
	$\alpha$	N—C—C	123,9 <sup>b</sup>	121,9	179 <sup>h</sup>	+ 25
	$\beta$	C—C—C	118,5 <sup>b</sup>	121,0	163 <sup>h</sup>	+ 3
	$\gamma$	C—C—C	118,3 <sup>b</sup>	120,9	152 <sup>h</sup>	- 8
	$\alpha'$	N—C—N	120 <sup>c</sup>	121,2	206 <sup>i</sup>	+ 47
	$\alpha$	N—C—C	119,6 <sup>c</sup>	121,1	181,8 <sup>i</sup>	+ 23
	$\beta$	C—C—C	116,8 <sup>c</sup>	120,6	168 <sup>i</sup>	+ 6
	$\alpha$	S—C—C	111,5 <sup>d</sup>	119,7	187 <sup>j</sup>	+ 18
	$\beta$	C—C—C	112,4 <sup>d</sup>	119,8	167 <sup>j</sup>	- 1
	$\alpha$	N—C—C	108,4 <sup>e</sup>	119,2	184 <sup>k</sup>	+ 11
	$\beta$	C—C—C	107,6 <sup>e</sup>	119,0	171 <sup>k</sup>	- 3
	$\alpha$	O—C—C	110,7 <sup>f</sup>	119,5	202 <sup>l</sup>	+ 32
	$\beta$	C—C—C	106,0 <sup>f</sup>	118,7	176 <sup>l</sup>	0
	2; 3	C—C—C	64,6 <sup>g</sup>	(111,2)	220 <sup>m</sup>	+ 15 <sup>n</sup>

<sup>a</sup> berechnet nach Gl. (8) mit den  $\xi$ -Werten von Spalte 4. In  $\alpha$ -Stellung sind dies nicht die wahren Valenzwinkel, sondern Werte, die nur zur Berechnung des Hetero-Effektes dienen (siehe Abschnitt 2).  
<sup>b</sup> nach Ref. <sup>17</sup>.  
<sup>c</sup> nach Ref. <sup>18</sup>.  
<sup>d</sup> nach Ref. <sup>19</sup>.  
<sup>e</sup> nach Ref. <sup>20</sup>, Modell VI.  
<sup>f</sup> nach Ref. <sup>21</sup>.  
<sup>g</sup> übernommen von Clopropan nach Ref. <sup>22</sup>.

<sup>h</sup> nach Ref. <sup>23</sup>.  
<sup>i</sup> nach Ref. <sup>10b</sup>.  
<sup>j</sup> eigene Werte <sup>3</sup>; in Ref. <sup>24</sup> ist angegeben 187,0 Hz ( $\alpha$ ) und 180,0 Hz ( $\beta$ ).  
<sup>k</sup> eigene Werte <sup>3</sup>.  
<sup>l</sup> eigene Werte <sup>3</sup>; in Ref. <sup>9</sup> ist angegeben 201,4 Hz ( $\alpha$ ) und 175,3 Hz ( $\beta$ ).  
<sup>m</sup> für die olefinischen Protonen nach Ref. <sup>25</sup>.  
<sup>n</sup> diese Abweichung ist vermutlich durch den unsicheren Wert für  $\eta$  verursacht (vgl. Text).

Tab. 2. Strukturwinkel, Valenzwinkel und  $\text{C}^{13}\text{H}$ -Spinkopplungsparameter für einige Ringverbindungen mit  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff.

Heteroatom X	$E(X)^a$	$r(\text{C}-\text{X})$ Å	$E \cdot r$	$\Delta J(\text{C}^{13}\text{H})$ bei $\text{sp}^2$ - Hybridisierung (Heterocyclen) nach Tab. 2, letzte Spalte	$\Delta J(\text{C}^{13}\text{H})$ bei $\text{sp}^3$ -Hybridisierung	
					Heterocyclen <sup>g</sup>	Methanderivate <sup>h</sup>
C(Benzol)	2,6	1,397 <sup>b</sup>	3,7	0	0	0
N(NH)	3,05	1,391 <sup>c</sup>	4,2	11	5—11	
N	3,05	1,34 <sup>d</sup>	4,1			2—10
N(NO <sub>2</sub> )	3,45	1,34 <sup>d</sup>	4,6	25		
S	2,6	1,714 <sup>e</sup>	4,4	18	9—14	9—11
O	3,5	1,362 <sup>f</sup>	4,8	32	13—17	12—18

<sup>a</sup> Elektronegativität nach HUGGINS <sup>26</sup>; zum Wert 3,45 siehe Text.

<sup>b</sup> für Benzol <sup>27</sup>.

<sup>c</sup> für Pyrrol (Modell VI) <sup>20</sup>.

<sup>d</sup> für Pyridin <sup>17</sup> und Pyrimidin <sup>18</sup>.

<sup>e</sup> für Thiophen <sup>19</sup>.

<sup>f</sup> für Furan <sup>21</sup>.

<sup>g</sup> aus Daten von Ref. <sup>12</sup> wurde die Differenz gegenüber dem entsprechenden carbocyclischen Drei-, Vier-, Fünf- und Sechsring bestimmt.

<sup>h</sup> nach Ref. <sup>13</sup>; zur Angleichung an die Hetero-Effekte ist hier die Differenz gegenüber Alkylsubstitution angegeben.

Tab. 3. Änderungen der  $\text{C}^{13}\text{H}$ -Spinkopplung durch Heteroatome bei  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung und Vergleich mit entsprechenden Werten bei  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung.

- <sup>17</sup> B. BAK, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, *J. Mol. Spectr.* **2**, 361 [1958].  
<sup>18</sup> R. F. SCHNEIDER, *Diss. Abs.* **20**, 3536 [1960].  
<sup>19</sup> B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, *J. Mol. Spectr.* **7**, 58 [1961].  
<sup>20</sup> B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN u. J. RASTRUP-ANDERSEN, *J. Chem. Phys.* **24**, 720 [1956].  
<sup>21</sup> B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. B. DIXON u. L. HANSEN-NYGAARD, *Acta Chem. Scand.* **16**, 123 [1962].  
<sup>22</sup> P. H. KASAI, R. J. MYERS, D. F. EGgers u. K. B. WIBERG, *J. Chem. Phys.* **30**, 512 [1959].  
<sup>23</sup> E. R. MALINOWSKI, L. Z. POLLARA u. J. P. LARMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2649 [1962].  
<sup>24</sup> J. H. GOLDSTEIN u. G. S. REDDY, *J. Chem. Phys.* **36**, 2644 [1962].  
<sup>25</sup> G. L. CLOSS, *Proc. Chem. Soc., Lond.* **1962**, 152.  
<sup>26</sup> M. L. HUGGINS, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4123 [1953].  
<sup>27</sup> K. KIMURA u. M. KUBO, *J. Chem. Phys.* **32**, 1776 [1960].

bei Substitution eines H durch X auftretenden „Substituenteneffekten“). Die in der letzten Spalte von Tab. 2 bei den  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Protonen verzeichneten großen positiven Abweichungen von den aus (6) und (8) resultierenden Werten dürften als solche Heteroeffekte zu interpretieren sein. Für den Substituenteneffekt bei Methanderivaten hat sich experimentell und theoretisch<sup>15</sup> ergeben, daß der Effekt näherungsweise eine lineare Funktion des Produkts aus der Elektronegativität  $E$  des Substituenten und seinem Abstand  $r$  vom C<sup>13</sup>-Atom ist. Um zu prüfen, ob ein ähnlicher Zusammenhang auch für den Heteroeffekt gilt, wurde das Produkt  $E \cdot r$  für die fünf Heterocyclen ausgerechnet (Tab. 3). Eine angenähert lineare Beziehung ergibt sich – wie man sieht – nur dann, wenn man für die Elektronegativität des N in Pyridin und Pyrimidin den Wert 3,45 verwendet, für die NH-Gruppe in Pyrrol aber den Wert 3,05. (Ersteren Wert findet man z. B. auch bei der NO<sub>2</sub>-Gruppe<sup>28</sup>.) Tatsächlich unterscheiden sich ja auch die Bindungszustände des Stickstoffatoms in diesen beiden Verbindungstypen (vgl. Dipolmomente, Rolle des einsamen Elektronenpaares). – Nach einer von MALINOWSKI<sup>29</sup> empirisch aufgestellten Regel zeigen die Substituenteneffekte bei Methanderivaten additives Verhalten, wovon allerdings Ausnahmen möglich sind<sup>30</sup>. Auch für die sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atome in Pyridin und Pyrimidin wurde von MALINOWSKI et al.<sup>23</sup> eine Additivität des Stickstoff-Heteroeffektes beobachtet, und zwar mit Beiträgen von +25,5 Hz für  $\alpha$ - und +7,0 Hz für  $\beta$ -Stellung.

Bei der zusätzlichen Berücksichtigung der Strukturwinkel (vgl. Tab. 2) ergeben sich nur wenig verschiedene Werte, die auch bei den entsprechend kleineren Einflüssen auf die weiter entfernten  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen additives Verhalten zeigen (vgl. Tab. 4). Als mittlere Einzelbeiträge in  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung erhält man +25 Hz, +2,5 Hz und -4 Hz. Wie üblich ist für jede der beiden C-C-Bindungen nur der Heteroeffekt des nächstgelegenen Stickstoffatoms berücksichtigt.

Es wird nun noch auf den vermutlichen Zusammenhang der  $\alpha$ -Hetero-Effekte mit den Aussagen von Abschnitt 1 eingegangen. Die Vergrößerung der C<sup>13</sup>-H-Kopplung ist nach Gl. (1) auf entsprechende Erhöhung des s-Anteils  $\varrho_{CH}$  zurückzuführen. Versuchsweise wird folgendes Schema angenommen: Der

Substanz	Protonenstellung	$J(\text{C}^{13}\text{H})$ berechnet nach den Gln. (6), (8) und mit $\Delta J(\alpha) = 25,0$ ; $\Delta J(\beta) = 2,5$ und $\Delta J(\gamma) = -4$ Hz	$J(\text{C}^{13}\text{H})$ gemessen (s. Tab. 1 u. 2)
	$\alpha$	$154 + 25 = 179$	179
	$\beta$	$160,5 + 2,5 = 163$	163
	$\gamma$	$161 - 4 - 4 = 153$	152
	$\alpha'$	$159 + 25 + 25 = 209$	206
	$\alpha$	$160 + 25 - 4 = 181$	181,8
	$\beta$	$163 + 2,5 + 2,5 = 168$	168
Benzol	—	159	159

Tab. 4. Vergleich von gemessenen und berechneten C<sup>13</sup>-H-Spinkopplungen in Pyridin und Pyrimidin.

s-Anteil  $\varrho_{CX}$  des zum Heteroatom X gerichteten sp<sup>2</sup>-orbitals wird um einen bestimmten Betrag erniedrigt, der dann etwa hälftig den beiden anderen s-Anteilen  $\varrho_{CH}$  und  $\varrho_{CC}$  zugeschlagen wird. Ähnliche Vorstellungen haben sich bei der Interpretation von additiven Substituenteneffekten<sup>11, 16</sup> und von C<sup>13</sup>-C<sup>13</sup>-Spinkopplungen<sup>31, 32</sup> bewährt.

Interessant ist nun ein Vergleich mit den Heteroeffekten bei gesättigten Heterocyclen, bzw. den Substituenteneffekten bei Methanderivaten. Erstere haben wir den Daten von LIPPERT und PRIGGE<sup>12</sup>, letztere der Tab. IV von JUAN und GUTOWSKY<sup>16</sup> entnommen und beide in Tab. 3 eingetragen. Für einander entsprechende Werte bei sp<sup>2</sup> und sp<sup>3</sup>-Hybridisierung wurde nach einer einfachen Modellvorstellung das Verhältnis 4 : 3 gefordert<sup>16</sup>. Tab. 3 zeigt, daß die Werte bei sp<sup>2</sup> tatsächlich größer sind; das Verhältnis liegt aber bei etwa 2 : 1. Dieses Ergebnis könnte man folgendermaßen erklären: Der Substituenteneffekt ist näherungsweise proportional zum ursprünglichen s-Anteil des C-(X)-orbitals (vor der Substitution), dividiert durch die Anzahl der restlichen C-Hybridorbitals. Bei sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff ergibt das  $\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{6}$ , bei sp<sup>3</sup>-Hybridisierung aber  $\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{12}$ , also gerade das Verhältnis 2 : 1. Nach dieser Vorstellung ergeben sich außerdem für große Substituenteneffekte Abweichungen von der Additivitätsregel und für Heterocyclen eine Abnahme des Substituenteneffektes bei kleinen Ringen (wegen des geringeren s-Anteils in den C-C-Bindungen); beides steht in Einklang mit den Beobachtungen<sup>30</sup> bzw.<sup>12</sup>. Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang die Substituenteneffekte bei Formaldehyd<sup>23</sup>, die ca. viermal so groß wie bei Methanderivaten sind. Auch

<sup>28</sup> J. K. WILMHURST, J. Chem. Phys. **27**, 1129 [1957].

<sup>29</sup> E. R. MALINOWSKI, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4479 [1961].

<sup>30</sup> E. SACKMANN, Z. Phys. Chem., N.F. **34**, 283 [1962].

<sup>31</sup> R. M. LYNDEN-BELL u. N. SHEPPARD, Proc. Roy. Soc., Lond. A **269**, 385 [1962].

<sup>32</sup> K. FREI u. H. J. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. **38**, 1216 [1963].

diese Beobachtung lässt sich möglicherweise durch eine geeignete Modifikation der obigen Vorstellung erklären.

### 3. Bestimmung der H-C-C-Valenzwinkel

Für die Behandlung der ortho-Spinkopplung in Abschnitt 4 benötigen wir u. a. die s-Anteile  $\varrho_{CC}$  der Hybridorbitale im Ring. Die hier zu ihrer Bestimmung benutzten Näherungsmethoden fußen auf den Ergebnissen der Abschnitte 1 und 2.

Es wird wieder unterschieden zwischen dem H-C-C-Strukturwinkel  $\chi$  und dem H-C-C-Valenzwinkel  $\vartheta$ . Für die drei Bindungswinkel um ein C-Atom gilt offenbar

$$(\vartheta_1 - \chi_1) + (\vartheta_2 - \chi_2) + (\eta - \xi) = 0. \quad (9)$$

Für die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung der Heterocyclen, wo  $\chi_1 \approx \chi_2$  ist (vgl. Abb. 2), dürfte folgende Näherung erlaubt sein:

$$(\vartheta_1 - \chi_1) = (\vartheta_2 - \chi_2) = -\frac{1}{2}(\eta - \xi). \quad (10)$$

Mit  $\xi$  und  $\eta$  aus Tab. 2 lassen sich so zu den H-C-C-Strukturwinkeln  $\chi$  die H-C-C-Valenzwinkel  $\vartheta$  ausrechnen.

Bei den C-Atomen in  $\alpha$ -Stellung sind die Verhältnisse komplizierter. Unter Benutzung der in Ab-

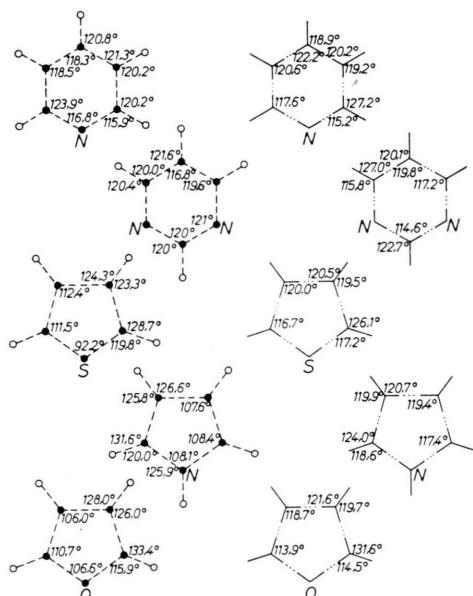


Abb. 2. Die Strukturwinkel (links; aus Mikrowellenspektren, siehe Tab. 2) und vermutliche Valenzwinkel (rechts, unter Benutzung von  $C^{13}$ -H-Kopplungsparametern, vgl. Text), schematisch dargestellt für die Heterocyclen Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, Pyrrol und Furan.

schnitt 2 dargelegten Anschauung vom Hetero-Effekt ist es jedoch möglich, aus dem C-C-X-Strukturwinkel, der  $C^{13}$ -H-Kopplung und der Größe des Hetero-Effektes alle drei s-Anteile und daraus nach Gl. (4) die Valenzwinkel zu bestimmen. Dies wird anschließend am Beispiel des Pyridins gezeigt.

In einem reinen Kohlenwasserstoffring hätte man bei einem C-C-C-Strukturwinkel von  $123,9^\circ$  (vgl. Tab. 2) den Gln. (8) und (5) zufolge die s-Anteile  $\varrho'_{CH} = 0,308$  und  $\varrho'_{CC} = 0,346$ . Der  $\alpha$ -Hetero-Effekt von  $+25$  Hz entspricht nach Gl. (1) einem  $\Delta\varrho_{CH}$  von  $+0,05$  und man erhält damit die Werte  $\varrho_{CH} = 0,308 + \Delta\varrho_{CH} = 0,358$ ,  $\varrho_{CC} = 0,346 + \Delta\varrho_{CH} = 0,396$  und  $\varrho_{CN} = 0,346 - 2\Delta\varrho_{CH} = 0,246$ . Die Orthogonalitätsbedingung (4) liefert dann die in Abb. 2 eingetragenen Valenzwinkel. Bei den anderen Heterocyclen wird ganz analog verfahren.

Den Bestimmungsmethoden entsprechend sind die in Abb. 2 verzeichneten Valenzwinkel nur Näherungswerte. Ihre Genauigkeit dürfte aber für die anschließende Behandlung der ortho-Spinkopplung ausreichen.

### 4. Die Protonen-ortho-Spinkopplung

Nach der Behandlung der  $C^{13}$ -H-Spinkopplung sollen nun entsprechende Betrachtungen für die H-H-ortho-Spinkopplung angestellt werden. Wie eingangs erwähnt, war hier ein empirischer Zusammenhang zwischen ortho-Kopplung und Ringgröße festgestellt worden<sup>5,6</sup>.

Da die ortho-Kopplung über drei Bindungen hinweg erfolgt, erwartet man eine kompliziertere Abhängigkeit von den s-Anteilen als bei der  $C^{13}$ -H-Kopplung. Im H(1)-C(1)-C(2)-H(2)-Fragment werden die s-Anteile  $\varrho_{CH}(1,1)$ ,  $\varrho_{CC}(1,2)$ ,  $\varrho_{CC}(2,1)$  und  $\varrho_{CH}(2,2)$  eine Rolle spielen. Dabei wird folgende Vereinfachung eingeführt:

$$\bar{\varrho}_{CH} = 0,5[\varrho_{CH}(1,1) + \varrho_{CH}(2,2)], \quad (11a)$$

$$\bar{\varrho}_{CC} = 0,5[\varrho_{CC}(1,2) + \varrho_{CC}(2,1)]. \quad (11b)$$

Am Anfang stehen wieder die carbocyclischen Fünf-, Sechs- und Siebenringe (siehe Tab. 5). Der Fünfring von Azulen ist neu aufgeführt, weil die ortho-Kopplung des Ferrocens nicht bekannt ist. Die gemittelten s-Anteile  $\bar{\varrho}_{CH}$  sind nach Gl. (1) aus der  $C^{13}$ -H-Kopplung berechnet (vgl. Tab. 1). Für vollsymmetrische Ringe folgt aus Gl. (3):

$$\varrho_{CC} = 0,5(1 - \varrho_{CH}). \quad (12)$$

Näherungsweise gilt dies wohl auch für Azulen.

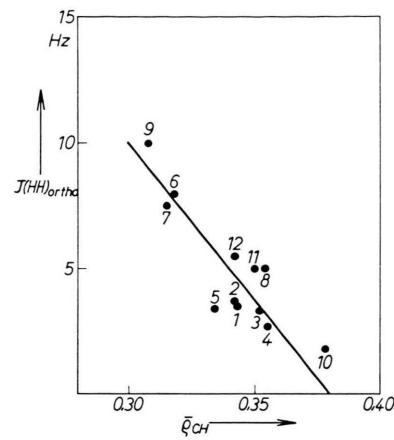
Molekül	Nr. in Abb. 3 und 4	$J(\text{HH})_{\text{ortho}}$ Hz	s-Anteile		H—C—C— Valenz- winkel $\vartheta^c$ Grad
			$\bar{\varrho}_{\text{CH}}^a$	$\bar{\varrho}_{\text{CC}}^b$	
Azulen (5-Ring)	1	$3.5 \pm 0.5^d$	0,343 <sup>f</sup>	0,328	120,4
Benzol	6	$8.0 \pm 0.5^e$	0,318	0,341	119,4
Azulen (7-Ring)	9	$10 \pm 0.5^d$	0,308 <sup>g</sup>	0,346	118,9

<sup>a</sup> berechnet aus  $J(\text{C}^{13}\text{H})$  nach Gl. (1); (vgl. Tab. 1).<sup>b</sup> berechnet nach Gl. (12).<sup>c</sup> berechnet aus dem C-C-C-Valenzwinkel [vgl. Tab. 1 bzw. Gl. (5)].<sup>d</sup> nach <sup>3</sup>.<sup>e</sup> Mittelwert aus fünf ortho-Kopplungen in Br- und Cl-substituierten Benzolen <sup>2</sup>.<sup>f</sup> Mittelwert für die beiden ungleichen C-H-Bindungen des Fünfringes, berechnet aus  $J(\text{C}^{13}\text{H}) = 164$  bzw.  $179$  Hz <sup>4</sup>.<sup>g</sup> Die C<sup>13</sup>-H-Kopplung im Siebenring beträgt einheitlich 154 Hz <sup>4</sup>.Tab. 5. Ortho-Spinkopplung, s-Anteile  $\bar{\varrho}_{\text{CH}}$  und  $\bar{\varrho}_{\text{CC}}$  und H-C-C-Winkel  $\vartheta$  für drei ebene Kohlenwasserstoffringe.

Es wird nun gleich zu den Heterocyclen übergegangen, wo es durch Wegfall der Verknüpfung (12) möglich ist, die Einflüsse von  $\bar{\varrho}_{\text{CH}}$  und  $\bar{\varrho}_{\text{CC}}$  empirisch gegeneinander abzugrenzen.

In Abschnitt 3 wurden die H-C-C-Valenzwinkel für die Heterocyclen bestimmt. Dadurch sind mittels Gl. (4) alle s-Anteile  $\varrho_{\text{CC}}$  festgelegt, weil  $\varrho_{\text{CH}}$  aus der C<sup>13</sup>-H-Kopplung bekannt ist (siehe Tab. 6).

In Abb. 3 sind nun die 12 ortho-Spinkopplungsparameter aus Tab. 5 und 6 gegen den s-Anteil  $\bar{\varrho}_{\text{CH}}$  aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß mit wachsendem s-Anteil  $\bar{\varrho}_{\text{CH}}$  die Spinkopplung abnimmt. Es wurde eine Gerade eingezeichnet mit der Gleichung  $g(\bar{\varrho}_{\text{CH}}) = -125(\bar{\varrho}_{\text{CH}} - 0,38)$ . Sie hat die besondere Eigenschaft, daß über ihr nur Punkte mit  $\bar{\varrho}_{\text{CC}} > 0,34$  und unter ihr nur solche mit  $\bar{\varrho}_{\text{CC}} \leq 0,34$  liegen (mit einer Ausnahme: Nr. 7). Man erkennt dies sofort an den Nummern der Punkte, die nach steigenden Wer-

Abb. 3. Ortho-Spinkopplungen von Carbocyclen und Heterocyclen, aufgetragen über dem s-Anteil  $\bar{\varrho}_{\text{CH}}$  und numeriert nach steigendem  $\bar{\varrho}_{\text{CC}}$  (vgl. Tab. 5 u. 6). Die eingezeichnete Gerade ist empirisch (vgl. Text).

Molekül	Protonen- stellung	Nr. in Abb. 3 u. 4	$J(\text{HH})_{\text{ortho}}$ Hz	s-Anteile		H—C—C— Valenzwinkel $\vartheta^c$ Grad	H—C—C— Struktur- winkel $\chi^c$ Grad	C—C— Abstand $r(\text{C}-\text{C})$ Å
				$\bar{\varrho}_{\text{CH}}^a$	$\bar{\varrho}_{\text{CC}}^b$			
	$\alpha\beta$	12	5,5 <sup>d</sup>	0,342	0,363	123,2	120,2	1,394 <sup>i</sup>
	$\beta\gamma$	7	7,5 <sup>d</sup>	0,315	0,346	119,6	121,0	1,394 <sup>i</sup>
	$\alpha\beta$	11	5,0 <sup>e</sup>	0,350	0,360	123,6	120,8	1,39 <sup>j</sup>
	$\beta\beta$	8	5,0 <sup>f</sup>	0,354	0,346	122,8	126,0	1,369 <sup>k</sup>
	$\alpha\beta$	5	3,4 <sup>f</sup>	0,334	0,340	120,5	124,3	1,423 <sup>k</sup>
	$\beta\beta$	4	2,7 <sup>g</sup>	0,355	0,336	122,0	128,7	1,364 <sup>l</sup>
	$\alpha\beta$	2	3,7 <sup>g</sup>	0,342	0,335	120,7	126,6	1,428 <sup>l</sup>
	$\beta\beta$	10	1,8 <sup>h</sup>	0,378	0,354	125,6	129,7	1,361 <sup>m</sup>
	$\alpha\beta$	3	3,3 <sup>h</sup>	0,352	0,335	121,6	128,0	1,431 <sup>m</sup>

<sup>a</sup> Mittelwert der beiden beteiligten C-H-Bindungen, berechnet nach Gl. (1) aus den C<sup>13</sup>-H-Kopplungen (siehe Tab. 2).<sup>b</sup> berechnet aus  $\varrho_{\text{CH}}$  und  $\vartheta$  (Abb. 2) mittels der Gln. (1), (4) und (11 b).<sup>c</sup> Mittelwert der beiden beteiligten Winkel, berechnet aus den Daten von Abb. 2.<sup>d</sup> nach Ref. <sup>5</sup>.<sup>e</sup> nach Ref. <sup>10 b</sup>.<sup>f</sup> eigene Werte <sup>4</sup>; in Ref. <sup>33</sup> ist angegeben 5,15 Hz ( $\alpha\beta$ ) und 3,45 Hz ( $\beta\beta$ ).<sup>g</sup> eigene Werte <sup>3</sup>; die Verbesserung von  $J(\beta\beta)$  gegenüber Ref. <sup>2</sup> erfolgte unter Benutzung der C<sup>13</sup>-Satelliten. In Ref. <sup>8</sup> ist für 7 Derivate angegeben 2,4–3,1 Hz ( $\alpha\beta$ ) und 3,4–3,8 Hz ( $\beta\beta$ ).<sup>h</sup> eigene Werte <sup>4</sup>; in Ref. <sup>9</sup> ist angegeben 1,7–1,8 Hz ( $\alpha\beta$ ) und 3,3 Hz ( $\beta\beta$ ).<sup>i</sup> nach Ref. <sup>17</sup>; <sup>j</sup> nach Ref. <sup>18</sup>; <sup>l</sup> nach Ref. <sup>19</sup>.<sup>m</sup> nach Ref. <sup>20</sup> (Modell VI); <sup>n</sup> nach Ref. <sup>21</sup>.Tab. 6. Ortho-Spinkopplungsparameter, s-Anteile  $\varrho_{\text{CH}}$  und  $\varrho_{\text{CC}}$ , sowie H-C-C-Winkel und C-C-Abstände für einige Heterocyclen.

ten von  $\bar{q}_{CC}$  geordnet sind. Der zusätzliche Einfluß von  $\bar{q}_{CC}$  ergibt sich aus den Abweichungen  $\Delta J$  der Meßpunkte von der Geraden ungefähr zu  $\Delta g(\bar{q}_{CC}) = 75(\bar{q}_{CC} - 0,34)$ . Als Summe von  $g$  und  $\Delta g$  erhält man nun eine Funktion  $f(\varrho)$ , welche empirisch die ortho-Spinkopplung als Funktion der s-Anteile beschreibt.

$$J(HH)_{\text{ortho}} \approx f(\varrho) = 22 - 125 \bar{q}_{CH} + 75 \bar{q}_{CC}. \quad (13)$$

In Abb. 4 sind nun die 12 Meßpunkte gegen die zugehörigen  $f(\varrho)$ -Werte aufgetragen. Bei fast allen Punkten gibt  $f(\varrho)$  die Spinkopplung auf mindestens 1 Hz genau wieder; nur die beiden Punkte für Thienphen (Nr. 5 u. 8) haben größere Abweichungen. Die Ursache hierfür ist ungeklärt, denn die C-C-Abstände und H-C-C-Valenzwinkel sind durchaus normal (vgl. Tab. 6).

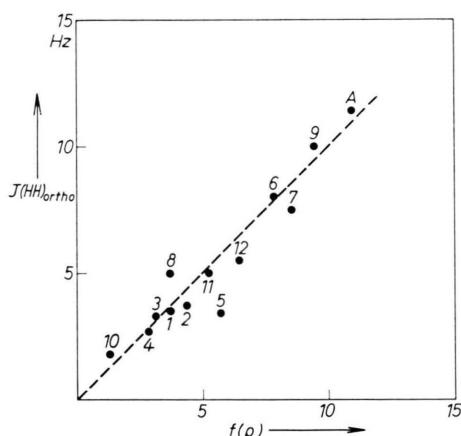


Abb. 4. Vergleich der ortho-Spinkopplungen aus Abb. 3 mit der empirischen Funktion  $f(\varrho) = 22 - 125 \bar{q}_{CH} + 75 \bar{q}_{CC}$ . Punkt A ist für die Äthylen-cis-Kopplung (vgl. Tab. 7).

An der Funktion  $f(\varrho)$  läßt sich noch folgendes ablesen: Da die s-Anteile  $\bar{q}_{CH}$  und  $\bar{q}_{CC}$  in Gl. (13) mit entgegengesetztem Vorzeichen, in Gl. (4) jedoch gleichberechtigt eingehen, ist keine allgemeingültige Abhängigkeit der ortho-Spinkopplung vom H-C-C-Valenzwinkel zu erwarten<sup>6</sup>. Eine stetige Abnahme von  $f(\varrho)$  mit wachsendem H-C-C-Valenzwinkel ergibt sich nur dann, wenn für die Moleküle Gl. (12) erfüllt ist (z. B. bei Carbocyclen). Man sieht weiterhin, daß  $f(\varrho)$  auch negative Werte annehmen kann, nämlich für großes  $\bar{q}_{CH}$  wie es z. B. bei kleinen Ringen vorkommt. Schließlich ist auch zu erkennen, in

welcher Weise die Heteroatome die ortho-Kopplung beeinflussen. Durch das größere Gewicht von  $\bar{q}_{CH}$  erwarten wir kleine Kopplungen bei stark elektronegativen Nachbaratomen. Tatsächlich hat Furan eine besonders kleine  $H_\alpha$ - $H_\beta$ -Kopplung (1,8 Hz).

Wie es scheint, ist die ortho-Kopplung außerdem vergleichbar mit der Äthylen-cis-Kopplung (Punkt A in Abb. 4). Bei Vinylverbindungen<sup>34a</sup> hat man gefunden<sup>34b</sup>

$$J(HH)_{\text{cis}} \approx 21 - 4,2 E(X).$$

Eine solche Beziehung erwartet man auch nach Gl. (13), wenn man der Erhöhung der s-Anteile  $\bar{q}_{CH}$  und  $\bar{q}_{CC}$  Rechnung trägt, die sich bei Einführung eines elektronegativeren Substituenten ergibt<sup>32, 35</sup>.

Der Beitrag der  $\pi$ -Elektronen zur ortho-Spinkopplung kann hier unberücksichtigt bleiben, und zwar aus folgenden Gründen. Durch Abschätzung der  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung aus Meßwerten der Elektronenspinresonanz berechnete McCONNELL<sup>36</sup> einen  $\pi$ - $\sigma$ -Beitrag von nur +0,5 Hz für Benzol. Auch aus allen bisher beobachteten ortho-Kopplungen ergeben sich keine Anhaltspunkte für einen merklichen  $\pi$ - $\sigma$ -Beitrag<sup>5</sup>. Die oben festgestellte Übereinstimmung zwischen Äthylen-cis- und zugehöriger ortho-Kopplung spricht ebenfalls gegen einen solchen Beitrag. Eine von JONATHAN et al.<sup>37</sup> beobachtete Korrelation zwischen C-C-Abstand und ortho-Kopplung bei kondensierten Benzolen dürfte eher durch eine der oben behandelten Abhängigkeiten zu erklären sein (siehe auch Tab. 6, letzte Spalte).

## 5. Erweiterte Anwendung auf Äthylen und Cyclooctatetraen

Die bisher für Ringverbindungen mit  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff durchgeföhrten Überlegungen kann man versuchsweise auf Äthylen und Polyene ausdehnen. Als Beispiele dienen hier Äthylen und Cyclooctatetraen, für welche sowohl die Spinkopplungsparameter als auch die Strukturdaten vorliegen (siehe Tab. 7).

Für Äthylen erhält man aus der  $C^{13}H$ -Kopplung mit den Gln. (1), (3) und (4) den s-Anteil  $q_{CH}$  und alle Valenzwinkel. Bei Cyclooctatetraen wird zusätzlich die H-C=C-H-Kopplung in Gl. (13) eingesetzt, um alle drei s-Anteile zu erhalten (die C-orbitals sollen jeweils in einer Ebene liegen).

<sup>34</sup> a) W. BRÜGEL, TH. ANKEL u. F. KRÜCKEBERG, Z. Elektrochem. **64**, 1121 [1960], weitere Arbeiten sind in Ref. <sup>34b</sup> zitiert.

b) T. SCHAEFER, Canad. J. Chem. **40**, 1 [1962]. Die Gleichung ist Diagramm 1 entnommen.

<sup>35</sup> R. M. LYNDEN-BELL, Mol. Phys. **6**, 537 [1963].

<sup>36</sup> H. M. McCONNELL, J. Mol. Spectr. **1**, 11 [1957].

<sup>37</sup> N. JONATHAN, S. GORDON u. B. P. DAILEY, J. Chem. Phys. **36**, 2443 [1962].

Molekül	$J(C^{13}H)$ Hz	$J(HH)$ Hz	s-Anteile		Berechnete Valenzwinkel		Gemessene Strukturwinkel	
			$\varrho_{CH}$	$\varrho_{C=C}$	H—C=C $\vartheta$ Grad	C—C=C $\eta$ Grad	H—C=C $\chi$ Grad	C—C=C $\xi$ Grad
Äthylen	156,4 <sup>a</sup>	11,4 <sup>a</sup>	0,313	0,374	$121,4 \pm 0,5$	—	$121,2 \pm 0,2$ <sup>d</sup> <sub>5</sub>	—
Cyclooctatetraen	155 <sup>b</sup>	11,8 <sup>c</sup>	0,310	0,377 <sup>e</sup>	121,4	121,6 <sup>f</sup>	$118,3 \pm 5,9$ <sup>g</sup>	$126,4$ <sub>g</sub> <sup>h</sup> $\pm 0,2$ <sup>g</sup>

<sup>a</sup> nach Ref. <sup>38</sup>. <sup>b</sup> nach Ref. <sup>39</sup>. <sup>c</sup> nach Ref. <sup>40</sup>. <sup>d</sup> nach Ref. <sup>41</sup>.  
<sup>e</sup> berechnet mit Gl. (13) aus  $J(HH)$  und  $\varrho_{CH}$ ; aus Gl. (1) folgt dann  $\varrho_{C=C} = 0,313$ .

Tab. 7. Spinkopplungsparameter  $J(C^{13}H)$  und  $J(HH)$ <sub>cis</sub> für Äthylen und Cyclooctatetraen, sowie die Valenz- und Strukturwinkel.

Die Ergebnisse sind in Tab. 7 aufgeführt. Bei Äthylen stimmen Struktur- und Valenzwinkel im Rahmen der Meßgenauigkeit überein (siehe auch Ref. <sup>31</sup>). Bei Cyclooctatetraen tritt jedoch beim C—C=C-Winkel ein deutlicher Unterschied auf, der auf gebogene C-C-Bindungen schließen lässt. Dieser Befund ist insofern von Interesse, als es sich hierbei um ein nichtebenes Molekül handelt.

In letzter Zeit wurden zahlreiche cis-Kopplungen an cyclischen Olefinen bestimmt, wobei sich ein deutliches Anwachsen bei zunehmender Ringgröße ergab <sup>43–45</sup>; gleichzeitig nimmt aber die C<sup>13</sup>H-Kopplung ab <sup>25, 45</sup>. Die Verhältnisse scheinen sehr ähnlich wie bei der ortho-Kopplung zu liegen und qualitativ dürfte auch hier eine Abhängigkeit wie in Gl. (13) zutreffen.

Nach Abfassung dieser Arbeit erschien eine Mitteilung von KARPLUS <sup>46</sup>, in welcher theoretisch die Einflüsse von Substitution, H-C-C-Valenzwinkel und C-C-Bindungslänge auf die H-C-C-H-Kopplung untersucht werden. Dabei zeigt sich auf rein theoretischem Wege, daß die Hybridisierung der einzelnen C-orbitals eine wesentliche Rolle spielt.

## 6. Schlußfolgerungen

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann man folgendes feststellen: Bei der C<sup>13</sup>-H-Kopplung scheint sich die früher beobachtete <sup>4</sup> Erhöhung bei Ringverkleinerung quantitativ aus der theoretisch berechneten Zunahme des s-Anteils  $\varrho_{CH}$  erklären zu lassen,

<sup>f</sup> auch wenn  $\varrho_{C=C}$  nicht genau bekannt ist, gilt wegen  $\varrho_{CH} = 0,310$  auf alle Fälle  $\eta \leq 121,8^\circ$  [s. Gl. (4)].  
<sup>g</sup> nach Ref. <sup>42</sup>.

wenn man gebogene C-C-Bindungen annimmt. Der Unterschied zwischen Struktur- und Valenzwinkel läßt sich mit einer an Carbocyclen abgeleiteten Formel abschätzen und erlaubt, für die  $\beta$ -Stellung der Heterocyclen die C<sup>13</sup>-H-Kopplungsparameter aus den Strukturwinkeln richtig vorauszusagen. In  $\alpha$ -Stellung treten unter dem Einfluß der Heteroatome Änderungen in der Kopplung auf, die im Vergleich zu entsprechenden Effekten bei gesättigten Verbindungen etwa doppelt so groß sind.

Die Abnahme der ortho-Spinkopplung bei Verkleinerung des Rings <sup>5, 6</sup> wurde unter Benutzung der s-Anteile  $\varrho_{CH}$  und  $\varrho_{CC}$  neu untersucht. Dabei zeigte sich, daß auch diese Spinkopplung maßgeblich vom s-Anteil  $\varrho_{CH}$  bestimmt wird, außerdem aber noch von  $\varrho_{CC}$  abhängt. Für die cis-Kopplung zwischen olefinischen Protonen gilt anscheinend die gleiche Gesetzmäßigkeit.

Die Ergebnisse könnten auch in anderem Zusammenhang von Interesse sein, weil sie eine Möglichkeit aufzeigen, die vermutlich zwischen Struktur- und Valenzwinkel vorhandenen Unterschiede zu erfassen.

Ich möchte ganz besonders Herrn Prof. Dr. W. MAIER für viele wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit danken. Die Kernresonanzspektren wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. G. ENGLERT, dem ich auch für wertvolle Diskussionen zu danken habe, am Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br., aufgenommen. Herrn Prof. Dr. R. MECKE, der das Spektrometer zur Verfügung gestellt hat, und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, das finanzielle Unterstützung gewährte, danke ich ebenfalls.

<sup>38</sup> G. S. REDDY u. J. H. GOLDSTEIN, J. Mol. Spectr. **8**, 475 [1962].

<sup>39</sup> H. SPIESECKE u. W. G. SCHNEIDER, Tetrahedron Letters **1961**, 468.

<sup>40</sup> F. A. L. ANET, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 671 [1962].

<sup>41</sup> J. M. DOWLING u. B. P. STOICHEFF, Canad. J. Phys. **37**, 703 [1959].

<sup>42</sup> O. BASTIANSEN, L. HEDBERG u. K. HEDBERG, J. Chem. Phys. **27**, 1311 [1957].

<sup>43</sup> O. L. CHAPMAN, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2014 [1963].

<sup>44</sup> G. V. SMITH u. H. KRILLOFF, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2016 [1963].

<sup>45</sup> P. LASZLO u. P. VON R. SCHLEYER, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2017 [1963].

<sup>46</sup> M. KARPLUS, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2870 [1963]; siehe auch M. KARPLUS, J. Chem. Phys. **30**, 11 [1959].