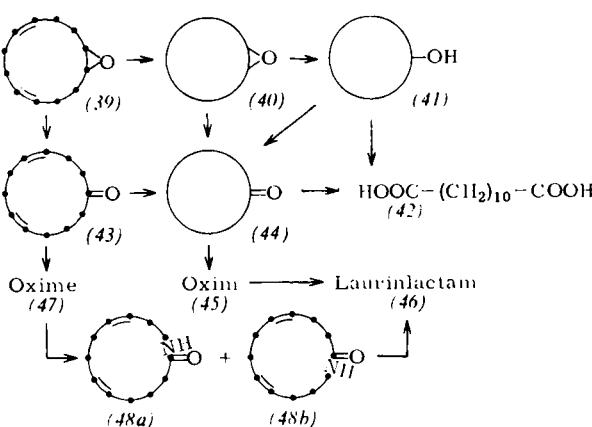


essigsäure. Sie führt sehr glatt (80 bis 95 % Ausbeute) zu Monoepoxyden, ohne daß selbst bei relativ hohen Umsätzen nennenswerte Mengen an Diepoxyden entstehen. Dies beruht darauf, daß die zweite Stufe der Epoxydation etwa sechsmal langsamer als die erste verläuft. Aus trans,trans,cis-Cyclododecatrien entsteht eine Mischung



Schema 2. Reaktionen mit dem Monoepoxid des Cyclododecatriens.

zweier stereoisomerer Epoxyde, in der das 1,2-Epoxy-cyclododeca-5,9-trans,cis-dien überwiegt, da offensichtlich eine trans-Doppelbindung bevorzugt angegriffen wird. Das Monoepoxid des all-trans-Cyclododecatriens ist sterisch einheitlich und kristallisiert. Unter energischeren Bedingungen konnten auch die Di- und Triepoxyde hergestellt werden. Im Schema 2 werden

einige von den Monoepoxyden aus mögliche Umwandlungen wiedergegeben.

Bemerkenswert ist, daß sowohl das gesättigte als auch das zweifach ungesättigte Epoxyd schon unter sehr milden Bedingungen mit Spuren von Magnesiumjodid in die Ketone umgelagert werden können (P. Börner).

Noch selektiver verläuft die Addition von Nitrosylchlorid an die beiden Cyclododecatriene, die zu Mono-nitrosochloriden führt (J. Stedefeder, E. W. Müller). Es reagiert jeweils nur eine trans-Doppelbindung, die cis-Doppelbindung des trans,trans,cis-Cyclododecatriens bleibt praktisch unangegriffen. In äquimolekularen Gemischen von cis- und trans-Cyclododecen oder -Cyclododecen reagieren selbst mit überschüssigem Nitrosylchlorid ausschließlich die trans-Isomeren. Orientierende Versuche mit einem offenkettigen Olefin mit mittelständiger Doppelbindung verliefen nicht selektiv. Die beobachtete Selektivität scheint also auf Ringolefine, vielleicht nur auf die mittleren, beschränkt zu sein, was noch untersucht werden soll.

Dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Prof. K. Ziegler, dankt der Verfasser, auch im Namen seiner Mitarbeiter, besonders herzlich für die jederzeit großzügig gewährte Förderung. Der Verfasser ist den Herren Dr. E. G. Hoffmann, Dr. D. Henneberg und Dr. G. Schomburg sowie deren Mitarbeitern für die Aufnahme und Diskussion zahlreicher IR- und Protonenresonanzspektren, Massenspektren und Gaschromatogrammen zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 15. November 1962 [A 267]

Anwendungen der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie in der organischen Chemie [*]

VON PROF. DR. J. D. ROBERTS

CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, PASADENA, CALIFORNIA (USA)

Die Anwendung physikalischer Methoden hat im Lauf der letzten Jahre die Arbeitsweise des organischen Chemikers weitgehend verändert. In diesem Zusammenhang ist besonders die kernmagnetische Resonanzspektroskopie zu nennen. Es gibt so viele Veröffentlichungen, die sich mit ihrer Anwendung auf Probleme der organischen Chemie befassen, daß in einer kurzen Übersicht nur wenige typische Beispiele beschrieben werden können. Nach einer allgemeinen Einleitung werden einige besonders interessante Fragen der Struktur und Dynamik organischer Verbindungen diskutiert, die mit Untersuchungen in den Laboratorien des Autors zusammenhängen.

Einleitung

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR-Spektren) [**] entstehen, indem magnetische Atomkerne in einem magnetischen Feld elektromagnetische Strahlung im

[*] Veröffentlichung Nr. 2909 aus den Gates and Crellin Laboratories of Chemistry. Nach Vorträgen auf dem Butlerov-Symposium am 14. Dezember 1961 in Leningrad und anlässlich des 65. Geburtstags von Prof. G. Wittig am 16. Juni 1962 in Heidelberg.
[**] Anmerkung des Übersetzers: Es erscheint überflüssig, die Abkürzung NMR durch eine deutsche Abbreviatur zu ersetzen.

Hochfrequenzbereich absorbieren. In bezug auf die magnetischen Eigenschaften gibt es vier Kerntypen:

Atomkerne der ersten Art verhalten sich, als hätten sie eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung und keinen Spin. Solche Kerne, z. B. ¹²C und ¹⁸O, haben kein magnetisches Moment und geben daher keine NMR-Spektren. Man ordnet ihnen die Kernspinquantenzahl I = 0 zu.

Kerne der zweiten Art verhalten sich, als wären sie kugelsymmetrisch und hätten einen Spin. Die Rotation der Ladung ergibt ein magnetisches Moment. Solchen Kernen, z. B. ^1H , ^{13}C und ^{19}F , ordnet man die Kernspinquantenzahl $I = 1/2$ zu.

Für Kerne mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung, d. h. mit Kernspinquantenzahlen $I = 0$ oder $I = 1/2$ ist das elektrische Kernquadrupolmoment $e \cdot Q = 0$.

Die beiden anderen Kerntypen haben Kernspinquantenzahlen $I > 1/2$ und eine ellipsoide Ladungsverteilung, so daß $e \cdot Q \neq 0$ ist. Dabei ist das Kernquadrupolmoment im einen Fall positiv, im anderen negativ.

Uns interessieren hier nur Atomkerne mit der Kernspinquantenzahl $I = 1/2$, insbesondere ^1H , ^{19}F und ^{13}C . Vor allem diese Kerne sind für den organischen Chemiker von Bedeutung [1].

Bringt man einen Atomkern mit der Kernspinquantenzahl $I = 1/2$, z. B. ein Proton, in ein magnetisches Feld (Abb. 1), so gibt es nur zwei Stellungen, die das magnetische Moment des Kerns relativ zum äußeren Feld einnehmen kann. Diese Stellungen entsprechen magnetische Kernspinquantenzahlen m der Größe $+1/2$ und $-1/2$.

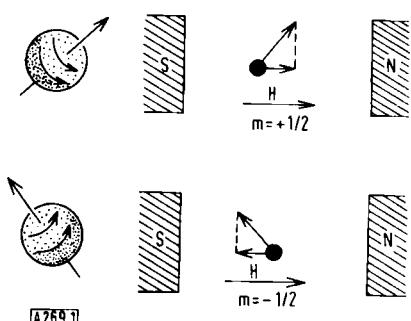
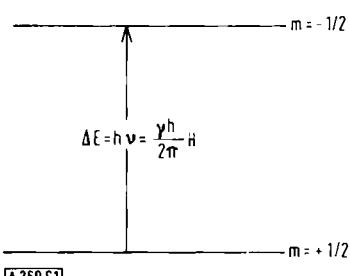


Abb. 1. Möglichkeiten für die Einstellung eines magnetischen Kernmomentes zu einem äußeren Magnetfeld der Stärke H bei der Kernspinquantenzahl $I = 1/2$

In der Stellung mit $m = +1/2$ hat die Projektion des magnetischen Kernmomentes auf die Achse des äußeren Feldes die gleiche Richtung wie dieses Feld, bei $m = -1/2$ sind die Richtungen der Projektion und des Feldes einander entgegengesetzt. Die beiden magnetischen Quantenzahlen entsprechen demnach zwei Energieniveaus, von denen das eine günstig, das andere ungünstig liegt. Die Größe der Energiedifferenz ΔE zwischen beiden Niveaus hängt ab von den Eigenschaften des Atom-



Schema 1. Energiezustände, die den magnetischen Kernspinquantenzahlen $m = + 1/2$ und $m = - 1/2$ entsprechen

[1] Diskussion einiger Effekte bei $I > 1/2$ und $e \cdot Q \neq 0$: J. D. Roberts: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. McGraw-Hill, New York 1959, Kapitel 5.

kernes (die man durch das gyromagnetische Verhältnis γ ausdrückt) und von der Stärke H des äußeren Feldes (Schema 1). Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen entspricht der Absorption eines Quasiums elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ν , so daß gilt: $\Delta E = h \cdot \nu$. Damit eine Absorption auftritt, muß ν oder H einen Wert annehmen, der der Gleichung (a) genügt.

$$\Delta E = (\gamma h / 2\pi) H = h \nu \quad (a)$$

Abb. 2 zeigt schematisch, wie man das erreicht: Die Probe befindet sich im Inneren einer kleinen Induktionsspule in einem hochfrequenten Wechselfeld der Frequenz ν . Man erhöht die Stärke des magnetischen Feldes, bis der Gle-

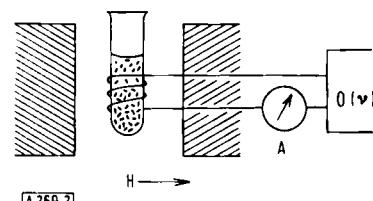


Abb. 2. Prinzip eines NMR-Spektrometers
 $O =$ Hochfrequenzgenerator
 $A =$ Amperemeter
 $H =$ Richtung des äußeren Magnetfeldes

chung (a) entsprechende Wert erreicht ist. In diesem Augenblick nimmt die Probe aus dem Hochfrequenzfeld Energie auf, was sich daran zu erkennen gibt, daß der vom Amperemeter registrierte Strom ansteigt. Man bezeichnet die Energieabsorption als Resonanz. Wird die Stärke des magnetischen Feldes weiter erhöht, so sind die durch Gleichung (a) festgelegten Bedingungen für das Auftreten der Resonanz nicht mehr gegeben, und der im Amperemeter fließende Strom geht auf seinen ursprünglichen Wert zurück. Abb. 3 zeigt die

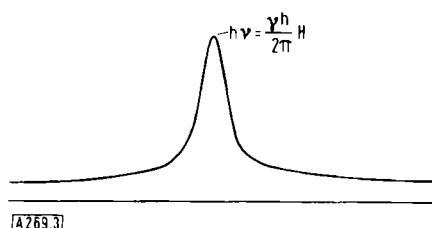


Abb. 3. Schema eines NMR-Signals.
 Ordinate: Stromstärke
 Abszisse: Stärke H des äußeren magnetischen Feldes oder Frequenz ν des Hochfrequenzgenerators

Änderung des vom Amperemeter registrierten Stromes, wenn die Frequenz ν konstant gehalten und die magnetische Feldstärke H geändert wird. Natürlich kann man auch H konstant halten und ν variieren.

Die chemische Verschiebung

Wie ist nun das Phänomen der kernmagnetischen Resonanz für die Chemie von Bedeutung? Abb. 4 illustriert das Prinzip der chemischen Verschiebung, d. h. eines Resonanzunterschiedes zwischen verschiedenen Kernen, der von großer Wichtigkeit ist. Die linke Seite der Abbildung zeigt einen hypothetischen Atomkern, der nicht von Elektronen umgeben ist. Die Kraftlinien des magnetischen Feldes werden durch diesen Kern nicht verändert. Im rechten Teil der Abbildung ist der gleiche Kern

dargestellt, jetzt aber von Elektronen umgeben. Diese treten mit dem magnetischen Feld in Wechselwirkung und schwächen es in der Umgebung des Kernes. Die Stärke dieses Abschirmungseffektes hängt offensichtlich

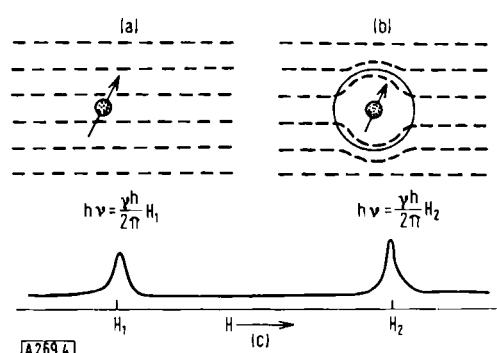


Abb. 4. Prinzip der chemischen Verschiebung. (a) Hypothetischer Atomkern ohne Valenzelektronen, (b) durch Valenzelektronen abgeschirmter Atomkern in einem magnetischen Feld. Die Gleichungen geben die Bedingungen für das Auftreten eines Resonanzsignals an. (c) NMR-Spektrum der im oberen Teil skizzierten Kerne. Der Abstand zwischen den beiden Signalen wird als chemische Verschiebung bezeichnet.

von der elektronischen, d. h. chemischen, Umgebung des Kernes ab. So können also die Resonanzlinien zweier gleichartiger Kerne, z. B. zweier Protonen, an verschiedenen Stellen liegen, weil es beim stärker abgeschirmten Kern eines stärkeren Feldes bedarf, um die Werte von H und ν in ein solches Verhältnis zu bringen, daß Resonanz auftreten kann. Man findet daher für Kerne gleicher Art aber verschiedener chemischer Umgebung die Resonanzlinien an verschiedenen Stellen, d. h. man beobachtet eine chemische Verschiebung.

Abb. 5 zeigt das Protonenresonanzspektrum einer typischen organischen Verbindung, des 2-Hydroxy-2-methylpentan-4-ons, in einem Hochfrequenz-Wechselfeld von 60 MHz und bei Raumtemperatur. Der Probe

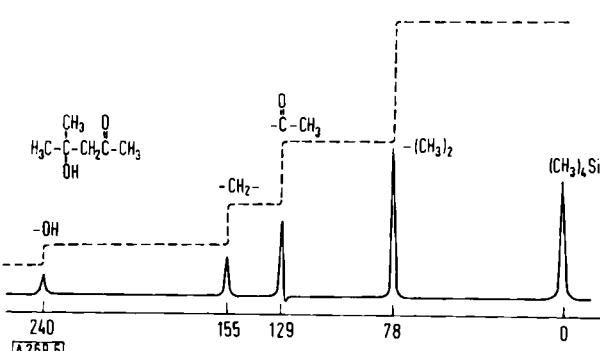


Abb. 5. Protonen-NMR-Spektrum von 2-Hydroxy-2-methylpentan-4-on bei 60 MHz und 14·10³ Gauss. Tetramethylsilan als Bezugssubstanz. (---) Integrale Absorptionsintensität.

Abszisse: Stärke des Magnetfeldes bezogen auf die Lage des (CH₃)₄Si-Resonanzsignals [Hz].

wurde Tetramethylsilan zugesetzt, um eine Eichlinie zu erhalten, auf die die Lage der übrigen Resonanzsignale bezogen werden kann. Die Stärke des magnetischen Feldes ist auf der Abszisse in Hz angegeben, die Einheit könnte natürlich auch Gauss sein [2]. Man erkennt ver-

[2] Man bevorzugt die Einheit Hz gegenüber der Einheit Gauss, weil sich NMR-Spektren besonders leicht mit Seitenbändern eines Tonfrequenzgenerators eichen lassen, deren Frequenzen stets in Hz angegeben werden; vgl. [3], Kapitel 2.

schiedene Resonanzlinien für die Protonen der OH-, der CH₂-, der CO-CH₃- und der >C(CH₃)₂-Gruppe. Integriert man die Kurve elektronisch, so findet man für die Flächen unter den Resonanzsignalen – wie zu erwarten – ein Verhältnis von 1:2:3:6. Solche Integrationen sind gewöhnlich auf 0,5 bis 1 % genau, und daraus ergibt sich die Möglichkeit, das Verfahren auf zahlreiche analytische Probleme anzuwenden [3].

In Tabelle 1 sind einige typische chemische Verschiebungen der Protonenresonanz zusammengestellt. Die Werte

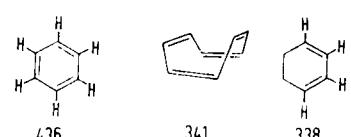
Tabelle 1. Typische Werte für die chemische Verschiebung der Protonenresonanz. Werte in Hz bei 60 MHz. Interne Bezugssubstanz: Tetramethylsilan

(CH ₃) ₄ Si	(0,0)	CH ₃ -O-	197
CH ₃ -C-	54	CH ₂ =C-	300
-CH ₂ -	75	H-O-R	330 [*]
CH ₃ -C=	108	HAr	436
H-C≡	141	O H-C=R	579

[*] Hängt stark von der Temperatur und der Konzentration ab, da sich Wasserstoffbrücken bilden.

beziehen sich auf das Protonenresonanzsignal des Tetramethylsilans. Sie variieren für verschiedene Verbindungen gewöhnlich um ± 5 bis ± 20 Hz [4].

Im folgenden geben wir einige Beispiele für die Ausnutzung der chemischen Verschiebung zur Lösung von Strukturfragen: Aus Schema 2 geht hervor, daß die chemische Verschiebung der Protonenresonanzsignale des



Schema 2. Chemische Verschiebung der Protonen-NMR-Signale bei Systemen mit konjugierten Doppelbindungen. Werte in Hz bei 60 MHz. Bezugssubstanz: Tetramethylsilan.

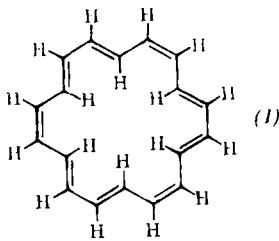
Cyclooctatetraens viel mehr der Verschiebung beim Cyclohexa-1,3-dien gleicht als der beim Benzol. Damit finden andere Beobachtungen, die für den nicht-aromatischen Charakter des Cyclooctatetraens sprechen, eine Bestätigung [5]. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang ähnliche Untersuchungen von Jackman. Ein besonders wichtiges Beispiel ist das NMR-Spektrum des C₁₈-Annulens (1), eines cyclischen, konjugierten Polyolefins mit sechs intraannularen und zwölf extraannularen Wasserstoffatomen. Die chemische Verschiebung der Resonanzsignale der außen stehenden Wasserstoffatome beträgt etwa -530 Hz (bezogen auf das Protonensignal des Tetramethylsilans) und ist damit der Ver-

[3] Vgl. J. N. Shoolery in: NMR and EPR Spectroscopy. Pergamon Press, New York 1960, Kapitel 8. Dieses Buch gibt viele für die Praxis wertvolle Auskünfte über die NMR-Spektroskopie.

[4] Eine ausgezeichnete Übersicht über chemische Verschiebungen und eine große Zahl von Proton-NMR-Spektren findet man in: High Resolution NMR Spectra Catalog. Varian Associates, Palo Alto, Calif., 1962.

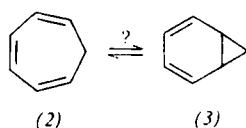
[5] J. S. Waugh u. R. W. Fessenden, J. Amer. chem. Soc. 79, 846 (1957).

schiebung beim Benzol ähnlich. Dies bestärkt die Ansicht, daß C₁₈-Annulen aromatischen Charakter hat. Die innen stehenden Wasserstoffatome sind stark abgeschirmt. Ihre Resonanzlinie liegt um 115 Hz oberhalb der des Tetramethylsilans. Die Differenz von über 600



Hz zwischen den Resonanzsignalen der intra- und extra-annularen Wasserstoffatome kann auf diamagnetische Effekte der π -Elektronen zurückgeführt werden, die unter dem Einfluß des äußeren magnetischen Feldes im Kohlenstoffring zirkulieren [6].

Ein weiteres Strukturproblem bietet das Cycloheptatrien. Es stellt sich nämlich die Frage, ob man es hier mit der Struktur (2) oder mit der Struktur (3) zu tun



hat, oder mit einem Gleichgewicht, in dem sich (2) und (3) mehr oder minder rasch ineinander umwandeln. NMR-Spektren des Cycloheptatriens und seiner Derivate vom Eucarvon-Typ sprechen entschieden für das alleinige Vorliegen der Trienstruktur (2) [7].

Linienaufspaltung durch Spin-Spin-Wechselwirkung

Abb. 6 zeigt eine wichtige Komplikation der NMR-Spektren, die manchmal ärgerlich sein kann, meist aber überaus nützlich ist. Es handelt sich um die Linienaufspaltung durch Spin-Spin-Wechselwirkung (Spin-Spin-Koppelung). Diese Aufspaltungen entstehen durch magnetische Wechselwirkungen zwischen Gruppen magnetischer Kerne. In den in Abb. 6 wiedergegebenen Verbindungen sollen X und Y nicht-magnetische Kerne sein. Jede Protonengruppe beeinflußt dann die andere so, daß ihr Resonanzsignal aufgespalten wird. Im ersten Beispiel führt die Wechselwirkung zwischen zwei einzelnen Protonen zu zwei Liniendoublets im NMR-Spektrum. Im zweiten Beispiel spaltet das Resonanzsignal des Protons H² unter dem Einfluß der Protonen H¹ und

[6] L. M. Jackman, zitiert bei R. A. Raphael, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 104. Untersuchung des aromatischen Charakters von Pyridonen an Hand der chemischen Verschiebung: J. A. Elvidge u. L. M. Jackman, J. chem. Soc. (London) 1961, 859.

[7] E. J. Corey, H. J. Burke u. W. A. Remers, J. Amer. chem. Soc. 77, 4941 (1955); K. Conrow, ibid. 82, 5504 (1960); 83, 2958 (1961); K. Conrow, M. E. H. Howden u. D. R. Davis, ibid., im Druck; W. V. E. Doering u. M. R. Willcott III, Tetrahedron Letters 1962, 663.

H¹' zu einem Triplet auf, und aus dem Signal der beiden Protonen H¹ und H¹' wird unter dem Einfluß des Protons H² ein Dublett.

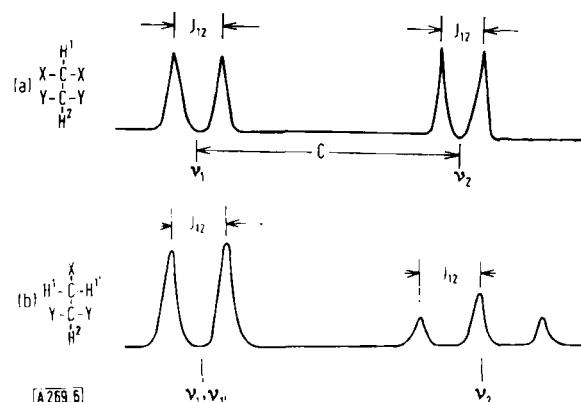


Abb. 6. Linienaufspaltung durch Spin-Spin-Koppelung (a) zwischen zwei Protonen und (b) zwischen drei Protonen. Die Länge des mit C bezeichneten Doppelpfeiles entspricht der chemischen Verschiebung.

Die Stärke der Spin-Spin-Wechselwirkung gibt man durch die Koppelungskonstante J, gemessen in Hz, an. Es ist nicht möglich, im Rahmen dieses Aufsatzes die Theorie der Linienaufspaltung eingehend zu diskutieren [8]. Der im oberen Teil der Abb. 6 dargestellte Fall ist besonders einfach, da hier nur zwei Protonen beteiligt sind und die Differenz der chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale ($\nu_2 - \nu_1$) groß im Vergleich zu J ist. Dies führt zu zwei Signalgruppen, deren jede infolge Spin-Spin-Wechselwirkung aus zwei Linien besteht. Der Abstand J₁₂ zwischen diesen ist in beiden Gruppen gleich. Die chemische Verschiebung erkennt man leicht an ihrer Frequenzabhängigkeit: der Abstand C zwischen den Liniengruppen ist der Frequenz ν des elektrischen Wechselfeldes direkt proportional. Im Gegensatz dazu sind die Aufspaltungen J₁₂ von der Frequenz unabhängig und lassen sich so von chemischen Verschiebungen unterscheiden.

Die Linienaufspaltungen entstehen durch Änderungen im magnetischen Feld um das eine Proton durch das magnetische Moment des benachbarten Protons, dessen Einfluß über die Bindungselektronen übertragen wird. Da es für das benachbarte Proton zwei mögliche Orientierungen gibt (die m = +1/2 und m = -1/2 entsprechen), findet man für jedes Proton zwei Linien. Von diesen ist eine den Molekülen zuzuschreiben, in denen das benachbarte Proton die Stellung mit m = +1/2 hat, die andere den Molekülen, in denen für das benachbarte Proton m = -1/2 ist. Da die magnetischen Momente der miteinander in Wechselwirkung befindlichen Kerne von der Frequenz des elektrischen Wechselfeldes unabhängig sind, muß dies auch für die Größe von J₁₂ gelten.

Wenn zwei äquivalente Protonen (d. h. zwei Protonen mit gleicher chemischer Verschiebung) mit einem dritten Proton in Wechselwirkung treten, für das die chemische Verschiebung einen anderen Wert hat, so müssen die verschiedenen Kombinationen der magnetischen Quantenzahlen zu dem im unteren Teil der Abb. 6 gezeigten

[8] Siehe J. D. Roberts: An Introduction to the Analysis of Spin-Spin Splitting in High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra. Benjamin, New York 1961.

Resonanzlinienmuster führen, in dem sich die Flächen der Signale wie 1:2:1 und wie 1:1 verhalten.

Man weiß heute, daß J als Ausdruck für die magnetische Wechselwirkung zwischen zwei Kernen positiv oder negativ sein kann. Es ist ohne eine detaillierte Analyse schwer zu beschreiben, wie das Vorzeichen von J das Spektrum beeinflußt. Stehen nur zwei Kerne miteinander in Wechselwirkung, so macht es für das Spektrum keinen Unterschied, ob J positiv oder negativ ist. Erstreckt sich die Wechselwirkung jedoch auf drei Kerne und sind diese z. B. wie im Fluorbenzol-Derivat (4) angeordnet [4], so kann sich ein Spektrum, für das die J -Werte der Wasserstoff-Fluor-Wechselwirkungen gleiches Vorzeichen haben, erheblich von einem Spektrum unterscheiden, für das ein J -Wert positiv und der andere negativ ist [9] (Abb. 7).

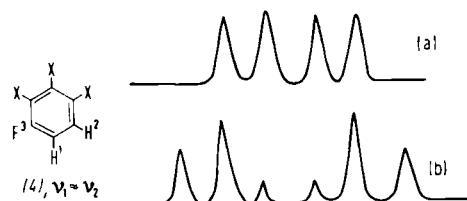


Abb. 7. Einfluß des Vorzeichens der Koppelungskonstante J auf das NMR-Spektrum. (a) Vorzeichen von J_{13} und J_{23} gleich, (b) Vorzeichen von J_{13} und J_{23} verschieden. Das Vorzeichen von J_{12} beeinflußt das Spektrum nicht.

In Tabelle 2 sind einige für gesättigte Verbindungen mit normalen Valenzwinkeln typische J -Werte zusammengestellt. Man erkennt, daß sowohl positive als auch negative Vorzeichen auftreten, und daß die Beträge um so

Tabelle 2. Typische J -Werte für gesättigte Verbindungen.
Werte in Hz.

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	-10	Hängt stark vom Winkel $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ und von den Elektronegativitäten der am C-Atom stehenden Reste ab.
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	+ 7	Hängt vom dihedralen Winkel ab, den die $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen miteinander bilden, und — weniger stark — von den Elektronegativitäten der an den C-Atomen stehenden Reste
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	- (?) 0,5	Ist offenbar am größten, wenn die Protonen zueinander trans-ständig sind

kleiner werden, je mehr Bindungen die in Wechselwirkung befindlichen Wasserstoffatome voneinander trennen. Im allgemeinen scheint das Vorzeichen der Koppelungskonstante J mit der Bindungszahl zu alternieren: stehen zwei Bindungen zwischen den Protonen und ist J negativ, so findet man gewöhnlich bei drei Bindungen einen positiven Wert. Für vier Bindungen ist J klein aber wahrscheinlich negativ. Alle in Tabelle 2 genannten J -Werte hängen stark von der Geometrie des Moleküls ab [10]. Dafür geben wir im folgenden einige Beispiele.

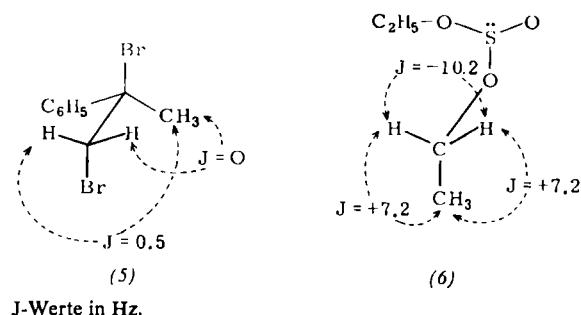
Formel (5) zeigt die Koppelungskonstanten für die in der Seitenkette des α -Methylstyrol-dibromids stehenden

[*] Man bezeichnet diese Anordnung als ABX-System [8].

[9] H. S. Gutowsky, C. H. Holm, A. Saika u. G. A. Williams, J. Amer. chem. Soc. 83, 1306 (1961).

[10] Eine ausgezeichnete, kurze Übersicht über die Abhängigkeit des J -Wertes vom Bindungswinkel in aliphatischen Systemen findet man in [3], S. 114.

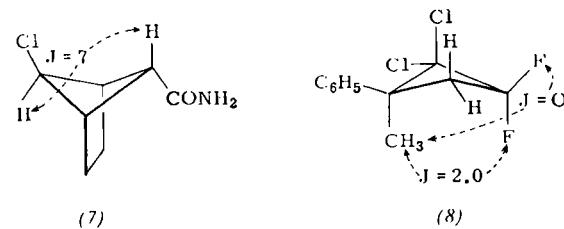
Wasserstoffatome [11]. Man darf annehmen, daß das α -Methylstyrol-dibromid in Analogie zu nahe verwandten Systemen [12] bevorzugt die gezeigte Konformation hat. Zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe und denen der Methylengruppe befinden sich vier Bindungen. Die Koppelungskonstante J ist 0,5 Hz für das zur Methylgruppe trans-ständige Proton und 0 Hz für die windschiefe Anordnung. Die Zuordnung dieser Werte wurde durch Untersuchungen an stereospezifisch deuterierten Verbindungen ermöglicht [11].



J -Werte in Hz.

Daß die Koppelungskonstante in normalen aliphatischen Verbindungen unterschiedliches Vorzeichen hat, je nachdem ob zwei oder drei Bindungen zwischen den in Wechselwirkung befindlichen Protonen stehen, ließ sich auf mehrfache Weise bestätigen. Ein Beispiel ist das Diäthylsulfit (6) [13], dessen NMR-Spektrum nicht zu erklären ist, wenn man für alle Koppelungskonstanten gleiches Vorzeichen annimmt. Es scheint, daß die in Formel (6) zum Ausdruck gebrachten Verhältnisse allgemeingültig sind [14].

Meinwald [15] fand bei der gespannten bicyclischen Verbindung (7) einen außerordentlich großen J -Wert für die über vier Bindungen hinwegreichende Koppelung zwischen den beiden trans-ständigen Wasserstoffatomen. Einen anderen, sehr ähnlichen Fall beschrieb Wiberg [16].



J -Werte in Hz.

Im Cyclobutan-Derivat (8) tritt eine über fünf Bindungen hinwegreichende Koppelung zwischen Wasserstoff und Fluor auf. Mit stereospezifisch deuterierten Verbindungen ließ sich zeigen, daß die in Wechselwirkung befindlichen Atome wahrscheinlich cis-ständig sind [17].

[11] D. R. Davis u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 84, 2252 (1962).
[12] D. R. Davis, R. P. Lutz u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 83, 246 (1961).

[13] F. Kaplan u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 83, 4666 (1961).
[14] Siehe R. R. Fraser, R. U. Lemieux u. J. D. Stevens, J. Amer. chem. Soc. 83, 3901 (1961), und neuere Arbeiten.

[15] J. Meinwald u. A. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 83, 2769 (1961).
[16] K. B. Wiberg, B. K. Lowry u. B. J. Nist, J. Amer. chem. Soc. 84, 1594 (1962).

[17] M. Takahashi, D. R. Davis u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 84, 2935 (1962).

In Tabelle 3 sind einige J-Werte für die Proton-Proton-Koppelung in ungesättigten Systemen zusammengestellt [18]. Man erkennt, daß die Koppelungen hier über sehr

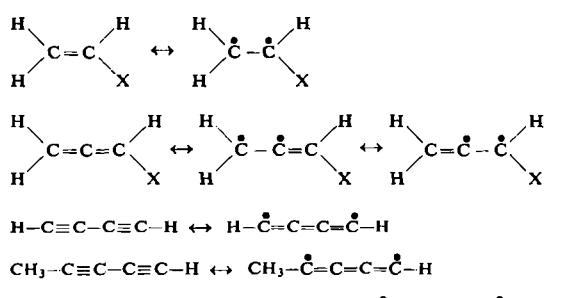
sind die Koppelungskonstanten umso größer, je stärker die diradikalischen Strukturen an der Mesomerie beteiligt sind.

Tabelle 3. J-Werte für ungesättigte Systeme. Werte in Hz. In Klammern die Zahl der Bindungen zwischen den in Wechselwirkung befindlichen Protonen.

	$J_{12} \approx 18$ (3)	$J_{13} = 12$ (3)	$J_{23} = 2$ (2)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CHCl}$ (3) (2) (1)	$J_{12} = -5,8$ (4)	$J_{13} = +2,4$ (5)	$J_{23} = +7,2$ (3)
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2,2 (5)		
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1,2 (6)		
$\text{ClCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (2) (1)	$J_{12} = 1,0$ (7)		
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ (2) (1)	$J_{12} = 0,4$ (9)		

viele Bindungen gehen können, daß die Koppelungskonstanten negativ oder positiv sein können, und daß sie stark von den geometrischen Konfigurationen abhängen. Bemerkenswert sind im oben anstehenden System die großen Unterschiede zwischen den J-Werten für die über drei Bindungen hinwegreichende cis- ($J_{13} = 12$ Hz) und trans-Koppelung (J_{12} ca. 18 Hz) und für die über zwei Bindungen gehende Koppelung zwischen den geminalen Wasserstoffatomen ($J_{23} = 2$ Hz). Wird die ungesättigte Kette verlängert, so nehmen die J-Werte ab, allerdings viel langsamer als bei gesättigten Verbindungen. Für das in der Tabelle zuletzt genannte Triacetylen ist die Koppelungskonstante $J = 0,4$ Hz, obwohl die beiden Protonen durch neun Bindungen voneinander getrennt sind.

Größenordnungen und Vorzeichen dieser Koppelungskonstanten hat Karplus [19] mit Hilfe einer Theorie vorausgesagt, die im wesentlichen die im Schema 3 ge-



Schema 3. Biradikalische Grenzstrukturen ungesättigter Verbindungen

zeigten Grenzstrukturen in Betracht zieht. Danach sollen die Koppelungskonstanten bei Acetylen- und Allen-Derivaten deshalb besonders groß sein, weil diese Systeme geometrisch starr sind (minimale sterische Behinderung der Resonanz) und weil zwischen den Grenzstrukturen bei Acetylenen ($-\text{C}\equiv\text{C} \leftrightarrow \dot{\text{C}}=\dot{\text{C}}$) und Cumulen ($\text{C}=\text{C}=\text{C} \leftrightarrow \dot{\text{C}}=\dot{\text{C}}=\text{C}$) geringere Energiedifferenzen bestehen als bei Verbindungen mit Doppelbindungen oder Einfachbindungen. Im allgemeinen

[18] Die meisten der in Tabelle 3 angegebenen Werte stammen von E. I. Snyder u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 84, 1582 (1962).

[19] H. S. Gutowsky, M. Karplus u. D. M. Grant, J. chem. Physics 31, 1278 (1959); M. Karplus, ibid. 30, 11 (1959).

Dynamische Effekte

Vielleicht die interessanteste Anwendung der kernmagnetischen Resonanz ist die Analyse der dynamischen Eigenschaften organischer Moleküle. Abb. 8 zeigt ein typisches Beispiel: das temperaturabhängige Fluor-NMR-Spektrum [20] des 1,2-Difluor-tetrachloräthans. Die Verbindung sollte in drei Konformationen existieren, die durch Rotation – bei Raumtemperatur schnell – ineinander übergehen können. Beobachtet man das in

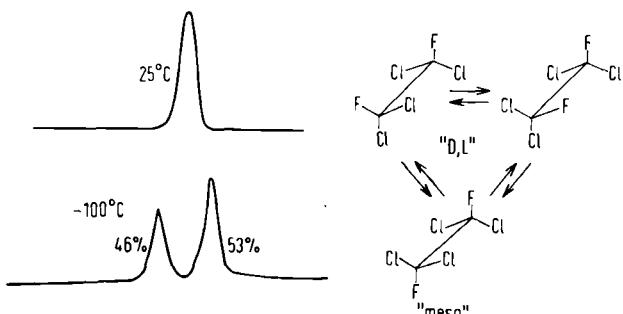


Abb. 8. ^{19}F -NMR-Signal des 1,2-Difluor-tetrachloräthans bei 25°C und -100°C

rascher gegenseitiger Umwandlung befindliche Konformergemisch bei Raumtemperatur mit einem NMR-Spektrometer, so ist das Ergebnis ein ganz anderes als bei Beobachtung mit einem IR- oder UV-Spektrometer. Der Grund dafür ist, daß sich das NMR-Spektrometer wie eine Kamera verhält, deren Belichtungszeit lang gegen die Dauer einer UV- oder IR-, „Aufnahme“ ist. Die „Belichtungszeit“ des NMR-Spektrometers liegt oft zwischen 10^{-3} und 10^{-2} sec. Ist nun die Lebensdauer jedes der drei Konformeren viel kürzer als die Beobachtungsdauer, so erhält man ein Durchschnittsspektrum aller drei Konformeren, d. h. die im oberen Teil der Abb. 8 gezeigte einzelne Fluor-Resonanzlinie. Das gilt, wie gesagt, bei Raumtemperatur. Kühlt man die Probe ab, so verlangsamt sich die Umwandlung der Konformeren ineinander und das NMR-Spektrum wird „verwaschen“, d. h. die Fluor-Resonanzlinie wird breiter. Bei -100°C ist die Rotation um die C-C-Bindung so langsam, daß man die Resonanzlinien der einzelnen Rotationsisomeren erkennen kann (unterer Teil der Abb. 8). Zwei dieser Isomeren (in der Abbildung als „D,L“ bezeichnet) verhalten sich zueinander wie Bild und Spiegelbild. Ihre Fluor-Resonanzlinien fallen daher zusammen. Die Stellung der Fluoratome im „meso“-Isomer ist anders als in den „D,L“-Isomeren, so daß eine chemische Verschiebung zu erwarten ist und auch beobachtet wird. Die Kurve

[20] G. A. Thomas, D. R. Davis u. J. D. Roberts, unveröffentlicht.

im unteren Teil der Abb. 8 zeigt, daß das Mengenverhältnis „D,L“-Isomere: „meso“-Isomer etwa 1:1 ist. Das gleiche Ergebnis erhält man bei einer Untersuchung der Elektronenbeugung [21]. Aus der Abhängigkeit der Resonanzlinienbreite von der Temperatur ist die Aktivierungsenergie für die Rotation um die C-C-Bindung in 1,2-Difluor-tetrachloräthan zu $E_a \approx 8,4$ kcal/Mol berechnet worden [20].

Eine ähnliche Analyse ist für die normalerweise rasche wechselseitige Umwandlung der Sesselformen von Cyclohexan-Derivaten möglich. Jensen [22] hat das unsubstituierte Cyclohexan untersucht, aber noch eindrucks voller sind die Ergebnisse beim 1,1-Difluorcyclohexan [23]. Bei 35 °C besteht das Fluor-Resonanzsignal aus einem ziemlich schmalen Linienquintett (Aufspaltung durch Wasserstoff-Fluor-Koppelung). Kühlte man auf -40 °C ab, so verbreiterte sich das Signal allmählich zu einem langen, flachen Buckel (Abb. 9). Bei -110 °C

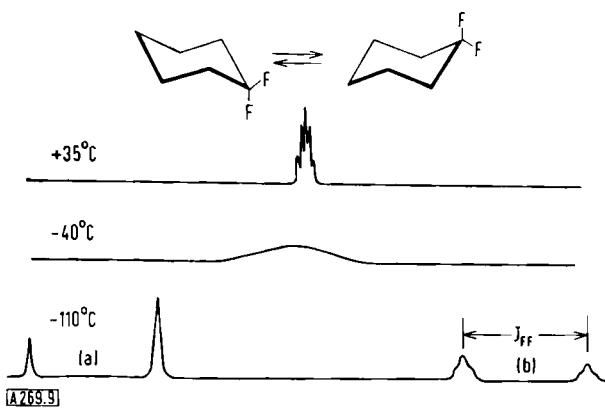
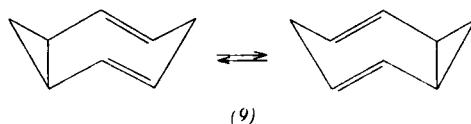


Abb. 9. ^{19}F -NMR-Signal des 1,1-Difluorcyclohexans bei verschiedenen Temperaturen. (a) Signale der äquatorialen, (b) der axialen Fluoratome.

wandeln sich die beiden Sesselformen so langsam ineinander um, daß vier Hauptlinien erscheinen. Sie entsprechen den durch Fluor-Fluor-Wechselwirkung aufgespalteten Resonanzsignalen der äquatorialen und axialen Fluoratome. Die Differenz der chemischen Verschiebungen (entsprechend der Differenz $\nu_2 - \nu_1$ in Abb. 6a) beträgt hier mehr als 800 Hz. Die Aktivierungsenergie für die wechselseitige Umwandlung der Sesselformen wurde zu etwa 12 kcal/Mol berechnet [23].

Ein außerordentlich interessantes System von Valenztautomeren, die sich ineinander umwandeln, hat Doering [24] beschrieben: Das NMR-Spektrum des Bicyclo-[5.1.0]-2,5-octadiens (9) ist bei Raumtemperatur ver-



hältnismäßig arm an Signalen. Erhöht man die Temperatur auf 180 °C, so erhält man ein Durchschnittsspektrum, dessen Absorptionen nur zwei Protonenarten

- [21] M. Iwasaki, Bull. chem. Soc. Japan 32, 205 (1959).
- [22] F. R. Jensen, D. S. Noyce, C. H. Sederholm u. A. J. Berlin, J. Amer. chem. Soc. 82, 1256 (1960).
- [23] K. Nagarajan u. J. D. Roberts, unveröffentlicht.
- [24] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963).

erkennen lassen und die für Vinylverbindungen typischen chemischen Verschiebungen aufweisen. Dies spricht dafür, daß die beiden Valenztautomere rasch ineinander übergehen. Bei -50 °C findet man das sehr komplizierte Spektrum der konventionellen Molekülstruktur.

Abb. 10 zeigt eine andere Linienaufspaltung durch Spin-Spin-Wechselwirkung, die oft mit großem Vorteil ausgenutzt werden kann. Es ist die Aufspaltung der

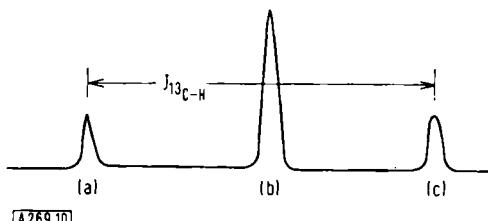


Abb. 10. Aufspaltung des Protonen-NMR-Signals von ^{13}C -Methyljodid durch das ^{13}C -Isotop. Bande (a): $^{13}\text{CH}_3\text{J}$ mit $m_{13}\text{C} = +\frac{1}{2}$, Bande (b): $^{12}\text{CH}_3\text{J}$, Bande (c): $^{13}\text{CH}_3\text{J}$ mit $m_{13}\text{C} = -\frac{1}{2}$

Protonen- und Fluor-Resonanzsignale durch ^{13}C . Der Effekt tritt beim ^{13}C auf, dessen Kernspinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ ist, nicht dagegen beim ^{12}C mit $I = 0$ (und ohne magnetisches Moment). Die Aufspaltungen lassen sich mit Proben untersuchen, in denen das ^{13}C -Isotop angereichert ist [25]. Sofern ein empfindliches NMR-Spektrometer zur Verfügung steht, genügt der natürliche Gehalt des Kohlenstoffs an ^{13}C . In diesem Fall sind die Linien allerdings gewöhnlich sehr schwach (der natürliche ^{13}C -Gehalt des Kohlenstoffs beträgt nur 1,1 %). Man bezeichnet sie oft als „ ^{13}C -Satelliten“, da sie um $\pm \frac{1}{2} J_{13\text{C}-\text{H}}$ [Hz] neben den kräftigen Protonen-Resonanzsignalen liegen. In Abb. 10 ist als Beispiel das NMR-Spektrum von ^{13}C -Methyljodid (^{13}C angereichert) wiedergegeben. Die mittlere Protonen-Resonanzlinie stammt vom ^{12}C -Methyljodid. Die beiden äußeren Linien sind die ^{13}C -Satelliten und entsprechen den magnetischen Quantenzahlen $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ des ^{13}C -Isotops.

Abb. 11 zeigt, daß und wie $J_{13\text{C}-\text{H}}$ von der Hybridisierung des ^{13}C -Atoms abhängt [26]. Für das Cyclopropan ist $J_{13\text{C}-\text{H}} = 160$ Hz. Im Zusammenhang mit der Kurve in Abb. 11 bedeutet dies, daß die Kohlenstoffatome des Cyclopropans ähnlich wie C-Atome an einer Doppelbindung hybridisiert sein sollten, was mit anderen Beobachtungen übereinstimmt. Closs [27] konnte kürzlich zeigen, daß $J_{13\text{C}-\text{H}}$ für die Vinyl-Wasserstoffatome im Cyclopropen 220 Hz beträgt. Daraus folgt, daß diese C-H-Bindungen 44 % s-Charakter haben und somit acetylenischen C-H-Bindungen sehr ähnlich sind.

An Hand der ^{13}C -Satelliten ist kürzlich die bis dahin ungeklärte Frage untersucht worden, wie schnell die Doppelbindungen im Cyclooctatetraen ihre Stellung wechseln. Es ließ sich zeigen [28], daß sich die ^{13}C -Sa-

[25] E. Renk, P. R. Shafer, W. H. Graham, R. H. Mazur u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 83, 1987 (1961), haben den Einfluß des ^{13}C -Isotops auf die Protonen-Resonanz ausgenutzt, um die Stellung des Isotops im Molekül zu bestimmen.

[26] N. Muller u. D. E. Pritchard, J. chem. Physics 31, 768 (1959).

[27] G. L. Closs, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 152.

[28] F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. 84, 671 (1962); G. M. Whitesides u. J. D. Roberts, unveröffentlicht.

telliten des Cyclooctatetraens mit der Temperatur verändern: bei Raumtemperatur sind sie ziemlich breit und unaufgelöst. Dagegen sind sie bei -40°C wesentlich schärfner und auch anders verteilt. Die wahrscheinlichste Deutung ist, daß in diesem Verhalten die Verlangsamung eines dynamischen Gleichgewichtes beim Cyclo-

octatetraen zum Ausdruck kommt. Vermutlich handelt es sich dabei um die Verschiebung der Doppelbindungen in einer ebenen Konfiguration (10), doch gibt es für den

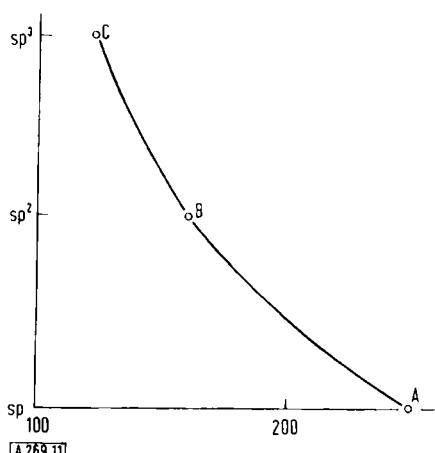
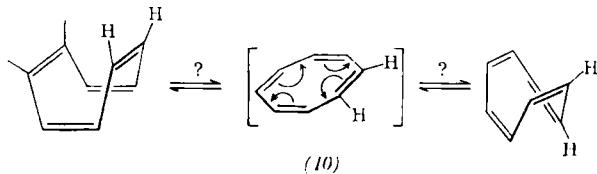


Abb. 11. Abhängigkeit des $J_{13\text{C}-\text{H}}$ -Wertes von der Hybridisierung des ^{13}C -Atoms.

A = Acetylen-Verbindungen

B = Benzol

C = Cyclohexan

Ordinate: Hybridisierung des ^{13}C -Atoms

Abszisse: $J_{13\text{C}-\text{H}}$ [Hz]

Zwischenzustand auch andere Möglichkeiten. Diese Folgerungen aus der Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -Satelliten beim Cyclooctatetraen konnten kürzlich durch Untersuchungen beim Fluor-cyclooctatetraen bestätigt werden. Dessen Fluor-Resonanzsignal ändert sich zwischen Raumtemperatur und -80°C in ganz ähnlicher und sehr auffallender Weise [29].

Fast täglich werden neue Anwendungsmöglichkeiten für die Kernresonanzspektroskopie gefunden und dennoch gibt es noch vieles, was eingehender Untersuchung bedarf. Der große Vorteil der Methode ist, daß sie die Klärung schwierigerer und subtilerer Fragen ermöglicht als je ein Verfahren zuvor.

Übersetzt von Dr. H. Grünwald, Heidelberg

Eingegangen am 15. November 1962 [A 269]

[29] D. E. Gwynn u. J. D. Roberts, unveröffentlicht.

Thermische Umlagerungsreaktionen

VON PROF. DR. W. v. E. DOERING [*] UND DR. W. R. ROTH

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, YALE UNIVERSITY, NEW HAVEN, CONN. (USA)
UND INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT KÖLN

Der Einfluß der Konjugation mit Doppelbindungen und (beim Cyclopropan) der Einfluß der Ringspannung auf die Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bei thermischen Umlagerungen wird diskutiert. Insbesondere wird auf die Cope-Umlagerung und die Geometrie ihres Übergangszustandes eingegangen. Die strukturell entartete Cope-Umlagerung des Bicyclo-[5.1.0]octa-2,5-diens wird behandelt, und am Beispiel dieser Verbindung der Begriff der „fluktuiierenden Struktur“ erläutert, der im hypothetischen Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7,9-trien seinen extremen Ausdruck findet.

Einleitung

Eines der bekanntesten Beispiele thermischer Umlagerungen ist die Claisen-Umlagerung, bei der Allyläther durch Erhitzen über Dienone in Allylphenole umgewandelt werden. Ein weiteres Beispiel, das hier eingehend behandelt werden soll, ist die Cope-Umlagerung substituierter Hexa-1,5-diene. Schließlich sei an die Umlagerung von Cyclopropan zu Propen und von Cyclobuten zu Butadien durch Erhitzen auf 400°C bzw. 200°C erinnert.

[*] Nach einem Vortrag anlässlich der Verleihung der August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkprobe der Gesellschaft Deutscher Chemiker in München am 12. September 1962.

Thermische Umlagerungen können aus zwei Teilschritten bestehend gedacht werden: der Bindungsspaltung – meistens wird eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung geöffnet – und der Rekombination. Dabei ist es charakteristisch, daß der erste Schritt nicht durch Katalysatoren beeinflußt wird und von der Natur des Lösungsmittels unabhängig ist. Daher verlaufen viele Reaktionen dieser Art in der Gasphase ebenso schnell wie in der flüssigen Phase. Die Kinetik ist erster Ordnung. Die zweite Reaktionsstufe verläuft meistens gleichzeitig mit der ersten; in diesen Fällen wird der ganze Prozeß cyclisch und intramolekular.