

Drehung als (16) zeigen sollte (gefunden: (17), $[M]_D^{20} = -109^\circ$; (16), $[M]_D^{20} = -57.5^\circ$). Die beiden Methoden sind voneinander unabhängig und führen zum gleichen Ergebnis, daß nämlich am C-7 von (19) eine (*S*)-Konfiguration vorliegt.

[11] G. A. Jeffrey, J. A. Pople u. L. Radom, Carbohydrate Chem., im Druck.

[12] S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel u. J. G. Csizmadia, J. Chem. Soc. B 1971, 136; S. Wolfe, Accounts Chem. Res. 5, 102 (1972).

[13] R. U. Lemieux u. J. C. Martin, Carbohydrate Res. 13, 139 (1970).

Eingegangen am 9. August 1972 [Z 702]

- [1] 3. Mitteilung über verzweigte Zucker. – 2. Mitteilung: H. Paulsen, V. Sinnwell u. P. Stadler, Chem. Ber. 105, 1978 (1972).
- [2] G. A. Ellestad, M. P. Kunstrmann, J. E. Lancaster, L. A. Mitscher u. G. Morton, Tetrahedron 23, 3893 (1967).
- [3] R. Schmid, H. Grisebach u. W. Karl, Eur. J. Biochem. 14, 243 (1970); H. Grisebach u. R. Schmid, Angew. Chem. 84, 192 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 159 (1972).
- [4] D. Seebach, Synthesis 1969, 17; Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969).
- [5] H. Paulsen, V. Sinnwell u. P. Stadler, Angew. Chem. 84, 112 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 149 (1972).
- [6] Die Stufen (1) bis (4) wurden von Prof. C. Pedersen et al., Kopenhagen, ausgearbeitet. Wir danken für die Überlassung der Vorschrift.
- [7] H. Paulsen u. D. Stoye, Chem. Ber. 102, 834 (1969).
- [8] R. U. Lemieux u. J. D. Stevens, Can. J. Chem. 44, 249 (1966).
- [9] R. F. Zürcher, Progr. Nuclear Magnetic Resonance Spectrosc. 2, 205 (1967).
- [10] R. U. Lemieux, Pure Appl. Chem. 25, 527 (1971).

Einfluß von Halogenalkanen auf die ^{13}C -NMR-Spektren von n-Alkanen

Von Gerhard Bergmann und Joachim Dahm^[*]

Im Vergleich zu den umfangreichen Untersuchungen über Lösungsmittelleffekte in der ^1H -NMR-Spektroskopie ist bei ^{13}C -NMR-Spektren darüber bislang relativ wenig bekannt^{[1]–[6]}. Die beobachteten Effekte wurden meist als Einfluß von Wasserstoffbrücken^{[2]–[4]} oder des polaren Reaktionsfeldes^[3] interpretiert. Neuere Untersuchungen^{[5]–[6]} am unpolaren, isotropen Tetramethylsilan deuten jedoch darauf hin, daß auch andere Faktoren, möglicherweise van-der-Waals-Kräfte, einen bedeutenden Einfluß auf die chemische Verschiebung von ^{13}C -Signalen haben.

[*] Prof. Dr. G. Bergmann und Dipl.-Chem. J. Dahm
Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität
463 Bochum-Querenburg, Buscheystraße

Wir haben die Lösungsmittelabhängigkeit aller ^{13}C -NMR-Signale einer Reihe linearer Alkane in den Halogenmethanen CH_2Cl_2 , CCl_4 , CH_2Br_2 und CH_3J gemessen. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen $\Delta\sigma$ bei unendlicher Verdünnung in Halogenmethanen bezogen auf unendliche Verdünnung in Cyclohexan sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Man erkennt:

Tabelle 1. ^{13}C -Lösungsmittelverschiebung $\Delta\sigma$ (ppm) [a].

Lösungsmittel	n-Alkan	^{13}C -Position					
		1	2	3	4	5	6 8
CH_2Cl_2	C_8H_{12}	0.46	-0.19	-0.11			
	C_8H_{18}	0.46	0.19	-0.12	-0.12		
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-0.47	0.19	-0.12	0.16	0.14	
	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	-0.44	-0.19	-0.14	0.13	0.13	-0.13
CCl_4	C_8H_{12}	0.87	0.25	-0.18			
	C_8H_{18}	-0.85	-0.24	-0.18	0.20		
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-0.87	-0.24	-0.18	0.20	-0.20	
	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	-0.89	-0.25	-0.19	-0.21	0.20	-0.20
CH_2Br_2	C_8H_{12}	-1.48	-0.63	-0.43			
	C_8H_{18}	1.47	0.63	-0.46	0.47		
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-1.46	-0.63	-0.44	-0.46	-0.46	
	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	-1.45	-0.62	-0.46	-0.49	0.48	-0.49
CH_3J	C_8H_{12}	1.59	-0.80	-0.54			
	C_8H_{18}	1.58	-0.80	-0.60	0.64		
	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	1.59	0.80	-0.58	0.62	0.63	
	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	1.60	-0.79	-0.60	0.64	0.62	0.63

[a] Resonanzfrequenz v bei unendlicher Verdünnung in Halogenalkan minus v bei unendlicher Verdünnung in Cyclohexan und Suszeptibilitätskorrektur; negative Werte nach tieferem Feld. Extrapolation der v -Werte aus Messungen bei sechs Konzentrationen durch Ausgleichsparabel. Zuordnung der Signale nach Grant und Paul [8]; beim n-Pentadecan ist die Zuordnung zu C-5 bis C-8 unsicher. Wegen der fast gleichen Lösungsmittelverschiebung dieser Signale hat das jedoch keinen Einfluß auf die Interpretation.

1. Bezogen auf Cyclohexan verschieben alle untersuchten Halogenalkane die Signale nach tieferem Feld. Zwischen der Lösungsmittelverschiebung des ^{13}C -Signals und der Stellung des C-Atoms besteht ein systematischer Zusammenhang: die Methylgruppe ist gegen Lösungsmitteleinflüsse am empfindlichsten. Innerhalb eines Alkans nimmt $\Delta\sigma$ mit wachsender Entfernung vom Kettenende rasch ab und erreicht bei den mittelständigen Methylengruppen ab C-4 einen etwa konstanten Wert. Die Unterschiede in der Empfindlichkeit der einzelnen C-Atome hängen vom Lösungsmittel ab.

2. Die Empfindlichkeit gegen Lösungsmitteleinflüsse nimmt innerhalb eines Alkans nicht monoton ab, sondern zeigt ein schwach ausgeprägtes Minimum bei C-3.

3. Die Lösungsmittelverschiebung der Signale entsprechender C-Atome in den verschiedenen Alkanen zeigt keinen erkennbaren Zusammenhang mit der Kettenlänge sondern nur geringe unsystematische Schwankungen (im Mittel 0.03 ppm).

4. Zwischen dem $\Delta\sigma$ -Wert der Methylgruppen der Alkane und dem McRae-Term^[7] des Lösungsmittels $(n^2 - 1)/(2n^2 + 2)$ besteht mit Ausnahme von CH_2Br_2 eine gute

- [1] H. Spiescke u. W. G. Schneider, J. Chem. Phys. 35, 722, 731 (1961).
- [2] G. E. Maciel et al., J. Amer. Chem. Soc. 85, 3903 (1963); 86, 3893 (1964); 88, 220 (1966). J. Chem. Phys. 42, 2752 (1965).
- [3] J. K. Beconsall u. P. Hampson, Mol. Phys. 10, 21 (1965).
- [4] R. L. Lichten u. J. D. Roberts, J. Phys. Chem. 74, 912 (1970).
- [5] M. Bacon, G. E. Maciel, W. K. Musker u. R. Scholl, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2537 (1971).
- [6] D. Ziemow u. M. Carroll, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 61 (1972).
- [7] E. G. McRae, J. Phys. Chem. 61, 542 (1957).
- [8] D. M. Grant u. E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2984 (1964).

lineare Korrelation (Bestimmtheitsmaß $r^2 = 0.99$); die Korrelation für C-2 und C-3 ist schlechter ($r^2 = 0.92$ bzw. 0.93). Wegen der geringen Polarität der Alkane sollte das polare Reaktionsfeld keinen wesentlichen Einfluß haben. Entsprechend besteht keine ersichtliche Abhängigkeit von $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + n_0^2)$ ^[3].

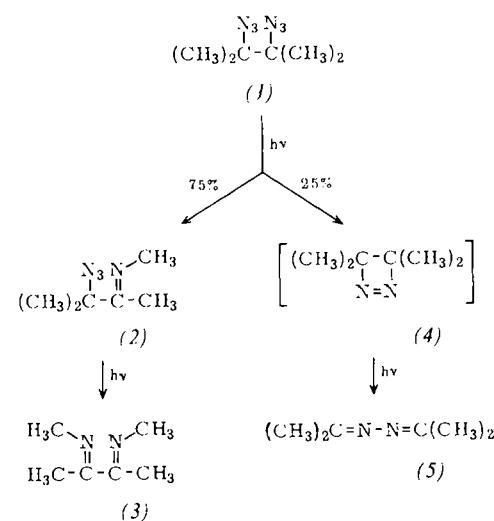
Eingegangen am 8. März 1972, in veränderter Form am 15. August 1972
[Z 706]

Photolyse von 2,3-Diazido-2,3-dimethybutan

Von Paul Margaretha und Sonja Solar^[*]

Über das photochemische Verhalten vicinaler Diazide finden sich, anders als für geminale Diazide, keine Angaben in der Literatur. Wir berichten hier über die Photolyse des ditertiären^[1] vicinalen Diazids (1).

Die Hauptreaktion nimmt den zu erwartenden Verlauf: in zwei aufeinanderfolgenden Schritten bilden sich durch



[*] Dr. P. Margaretha und Dr. S. Solar
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstrasse 34-36