

Die Strukturen der Verbindungen (1)–(10) werden durch analytische sowie massenspektrometrische und kernresonanzspektroskopische Daten bestätigt (siehe Tabelle 1). Die Dihalogengruppierung und die Methylgruppe sind immer an ein vinylicsches C-Atom des Cyclopentadiensystems gebunden. Der Trimethylsilylligand ist meist an ein allylisches C-Atom fixiert und so für die fluktuierende Struktur (1,5-sigmatrope Umlagerungen) der Verbindungen (2), (3), (6) und (7) verantwortlich. Die Verbindungen (1), (4), (5), (8), (9) und (10) zeigen bei Raumtemperatur kein dynamisches Verhalten.

Regioselektive Chlorierung mittelständiger Methylen- gruppen in Dicarbonsäuren^[**]

Von Friedhelm Kämper, Hans J. Schäfer und Heinrich Luftmann^[*]

Wir versuchen gegenwärtig, nichtaktivierte, von einer funktionellen Gruppe entfernte C—H-Bindungen durch elektrostatische Orientierung des Reagens regioselektiv zu funktionalisieren.

Nach Deno^[1] werden 1-Hexanol, Hexylmethylether und Hexansäure in Schwefelsäure (Konzentration: 72 %, 84 % bzw.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (1)–(10). Die Isomeren (2) und (4) sowie (3) und (5) konnten bisher nicht getrennt werden.

Verb.	Kp [°C/Torr] Fp [°C]	Ausb. [%]	Reaktions- temp. [°C]	¹¹ B-NMR [a]	¹ H-NMR [b]
(1)	35/10	10	–45	–48.9	H-2: –7.63 m H-3, H-4: –6.65 m } [2H] H-5: –3.3 m [2H] CH ₃ : –2.30 m } [3H] –2.15 m }
(2), (4)	53/0.5	85	60	–50.2	(2): H-2 bis H-5: –6.42 br. m [4H] Si(CH ₃) ₃ : +0.06 s [9H] (4): H-2: –7.78 m, –7.83 m H-3, H-4: –7.06 m, –6.95 m } [2H] H-5: –3.52 m } [2H] –3.39 m } Si(CH ₃) ₃ : –0.38 s [9H]
(3), (5)	64/0.3	8	0	–51.1	(3): H-2 bis H-5: –6.45 br. [4H] Si(CH ₃) ₃ : –0.28 s [9H] (5): H-2: –7.85 m [1H] H-3, H-4: –7.02 m [1H] H-5: –3.59 m [2H] Si(CH ₃) ₃ : –0.48 s [9H]
(6)	75/0.5	65	60	–49.2	H-2: –7.65 m [1H]; H-3, H-4: –7.22 bis –6.45 m [2H] Si(CH ₃) ₃ : –0.32 s [18H]
(7)	102/0.6	75	0	–50.1	H-2: –7.68 m [1H]; H-3, H-4: –7.18 bis –6.25 m [2H] Si(CH ₃) ₃ : –0.20 s [18H]
(8)	66/0.5	51	80	–50.8	H-2, H-3: –7.64 t [2H]; H-5: –3.63 t [2H]; J _{2,5} : 1.7 Hz
(9)	85 (Zers.)	52	–30	–51.7	H-2, H-3: –7.60 t [2H]; H-5: –3.77 t [2H]; J _{2,5} : 1.7 Hz
(10)	125 (Zers.)	48	0	–36.8	H-2, H-3: –7.80 t [2H]; H-5: –3.95 t [2H]; J _{2,5} : 1.7 Hz

[a] δ[ppm] gegen BF₃·O(C₂H₅)₂ extern.

[b] δ[ppm] gegen TMS intern.

Arbeitsvorschrift:

Verbindungen (1)–(8): Nach Zusammengeben werden die Reaktanten 2 h bei der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur gerührt. Die Produkte (1)–(8) werden aus der Reaktionslösung durch fraktionierende Destillation isoliert.

Verbindungen (9) und (10): Zu einer Lösung von 5,5-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien in Pentan werden unter Rühren konzentrierte Lösungen von BBr₃ bzw. BI₃ in Pentan bei den in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen langsam zugegeben. Die ausfallenden Kristalle werden abfiltriert und aus Methylcyclohexan [(9)] bzw. Dichlormethan/Pentan (2:1) [(10)] umkristallisiert.

Eingegangen am 30. Januar 1976 [Z 402]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58581-25-2 / (2): 58581-26-3 / (3): 58581-27-4 /
(4): 58581-28-5 / (5): 58581-29-6 / (6): 58581-30-9 /
(7): 58581-31-0 / (8): 58581-34-3 / (9): 58581-35-4 /
(10): 58581-36-5 / 5,5-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien: 33630-76-1 /
BCl₃: 10294-34-5 / BBr₃: 10294-33-4 / BI₃: 13517-10-7.

[1] P. Jutzi u. M. Kuhn, Chem. Ber. 107, 1228 (1974).

[2] P. Jutzi u. M. Kuhn, Chem. Ber. 108, 2439 (1975).

[3] Bisher bekannte Cyclopentadienylborane von a) H. Grundke u. P. I. Paetzold, Chem. Ber. 104, 1136 (1971); b) B. M. Mikhailov, T. K. Boryshnikova u. V. S. Bogdanov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 1972, 202; Dokl. Chem. (engl. Übers.) 1972, 358; c) B. Lockmann u. Th. Onak, J. Org. Chem. 38, 2552 (1973).

[4] P. Jutzi u. R. Sauer, J. Organomet. Chem. 50, C 29 (1973).

[5] A. Davison u. P. E. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970).

[6] A. Seufert, unveröffentlicht.

84 %) mit N-Chlor-diisopropylamin zu über 90 % in (ω–1)-Stellung chloriert. Wir fanden jetzt, daß die C₆- bis C₁₂-Disäuren in Schwefelsäure mit diesem Reagens photochemisch regioselektiv chloriert werden, und zwar an den mittelständigen Methylengruppen (Tabelle 1).

Bei dieser Radikalkettensubstitution^[3] dürften die protonierten CO₂H-Gruppen^[4] das H-abstrahierende Diisopropylamin-Radikalkation elektrostatisch in die Mitte der Dicarbonsäure dirigieren.

Die Struktur der Isomere wurde massenspektroskopisch und NMR-spektroskopisch mit dem Verschiebungsreagens Eu(fod)₃ zugeordnet. Zur massenspektroskopischen Charakterisierung wurden die isomeren Chlordicarbonsäuren in die Dimethylamino-Derivate überführt, um eine spezifische Fragmentierung zu erzwingen. Beispielsweise zerfallen die Methyl-ester der isomeren Dimethylaminodecandisäuren in die charakteristischen Bruchstücke: m/e = 158, 172 (δ), 186, 144 (γ), 200, 130 (β). Das CHCl-Proton des Dimethylesters der überwiegend entstandenen Chlordecandisäure zeigt bei verschiedenen Eu(fod)₃-Konzentrationen die gleiche Verschiebung wie das δ-CH₂-Proton des unsubstituierten Decandisäuredimethylesters.

[*] Dipl.-Chem. F. Kämper, Prof. Dr. H. J. Schäfer und Dr. H. Luftmann Organisch-Chemisches Institut der Universität Orléansring 23, 4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Chlorierung von Dicarbonsäuren mit *N*-Chlor-diisopropylamin in Schwefelsäure.

Dicarbonsäure	H ₂ SO ₄ -Konz. [Gew.-%]	Isomerenverteilung der monochlorierten Dicarbonsäuren [%] [a]					Umsatz [%] [b]	mehrfach chlorierte Dicarbonsäuren [%] [a]
		α	β	γ	δ	ϵ		
Hexandisäure	85	4	96				2	0
Heptandisäure	85	0	3	97			11	0
Octandisäure	73	0	21	79				
Octandisäure	85	0	4	96			45	1
Nonandisäure	85	0	2	40	58		72	3
Decandisäure	73	0	3	20	77			
Decandisäure	85	0	1	14	85		96	4
Decandisäure	95	0	< 0.5	11.5	88			
Dodecandisäure	85	0	< 0.5	2	32	66	96	5
Dodecandisäure	95	0	0	0.5	27	72		

[a] Gaschromatographisch (4 % Ethylsuccinat auf Chromosorb W) über die Dimethylester bestimmt [2].

[b] Gaschromatographisch ermittelt.

Arbeitsvorschrift:

50 mmol *N*-Chlor-diisopropylamin und 50 mmol (10.2 g) Decandisäure werden in 80 ml 85proz. Schwefelsäure unter Stickstoff bei Raumtemperatur 2.5 h bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 der Firma Hanau); danach ist mit Kaliumiodid/Ammoniumacetat/Stärke kein aktives Chlor mehr nachweisbar. Anschließend wird auf 150 ml Eiswasser gegossen; das ausgefallene Produkt (11.2 g nach Trocknen im Vakuum) wird abgesaugt und zweimal mit kalter verdünnter Salzsäure gewaschen. Aus den vereinigten wäßrigen Phasen werden durch eintägige Perforation mit Ether weitere 0.6 g (nach Trocknen im Vakuum) des rohen Isomerengemisches isoliert.

Eingegangen am 16. Februar 1976 [Z 408]

CAS-Registry-Nummern:

Hexandisäure: 124-04-9 / Heptandisäure: 111-16-0 /
Octandisäure: 505-48-6 / Nonandisäure: 123-99-9 /
Decandisäure: 111-20-6 / Dodecandisäure: 693-23-2 /
N-Chlordiisopropylamin: 24948-81-0.

[1] N. C. Deno, W. E. Billups, R. Fishbein, C. Pierson, R. Whalen u. J. C. Wyckoff, J. Am. Chem. Soc. 93, 438 (1971).

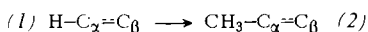
[2] N. B. Lorette u. J. H. Brown, J. Org. Chem. 24, 261 (1951).

[3] F. Minisci, Synthesis 1973, 1.

[4] E. M. Arnett, Prog. Phys. Org. Chem. 1, 223 (1963).

Korrelation des β -Effektes von Methylgruppen auf $\delta(^{13}\text{C})$ mit der $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta\text{—}\pi$ -Bindungsordnung^[][1]**Von Ludger Ernst^[*]

Die Kenntnis von Substituenteneinflüssen auf die chemischen Verschiebungen ist oft die wesentliche Voraussetzung für eine eindeutige Interpretation von ^{13}C -NMR-Spektren. Wir berichten hier über den β -Effekt von Methylgruppen auf $\delta(^{13}\text{C})$, d. h. über die Verschiebungsänderung, $\Delta\delta_\beta$, von C_β beim Übergang (1) \rightarrow (2).



[*] Dr. L. Ernst

Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, 3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie im Rahmen des Technologieprogramms gefördert. – Herrn Doz. Dr. A. Gossauer, Braunschweig, danke ich für 2- und 3-Methylpyrrol, Herrn Prof. Dr. H. Günther, Köln, für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

Bei einer Untersuchung der ^{13}C -Spektren der isomeren Monomethylcumarine^[2] vermuteten wir aufgrund relativ weniger Daten erstmals einen Zusammenhang zwischen $\Delta\delta_\beta$ und der Bindungsordnung P_π zwischen den $2p_z$ -Orbitalen der Atome C_α und C_β , die wir nach der INDO-MO-Methode^[3] berechnet hatten (vgl. Tabelle 1, Fall 10, 11, 16, 21). Inzwischen konnten wir die Korrelation zwischen $\Delta\delta_\beta$ und P_π erhärten. Aus den Beispielen in Tabelle 1 läßt sich durch Ausgleichsrechnung die Beziehung

$$\Delta\delta_\beta [\text{ppm}] = 12.6 - 18.6 P_\pi \quad (a)$$

ableiten (Korrelationskoeffizient -0.985 , mittlere quadratische Abweichung 0.68 ppm). Da die Einführung einer Methylgruppe nur einen geringen Einfluß auf die Bindungsordnungen hat, ist es unerheblich, ob man zur Ableitung von Gl. (a) die Bindungsordnungen von (1) oder die von (2) heranzieht^[4].

Qualitativ besagt Gl. (a), daß eine hohe $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta\text{—}\pi$ -Bindungsordnung einen stark abschirmenden β -Effekt der Methylgruppe zur Folge hat (vgl. Propen/Ethylen), daß niedrige Bindungsordnungen mit stark entschirmenden β -Effekten einhergehen (vgl. Propan/Ethan), während bei mittleren π -Bindungsordnungen nur geringe β - (= *ortho*-)Effekte auftreten (vgl. Toluol/Benzol).

Im Hinblick auf die Karplus-Poplesche Theorie der ^{13}C -Verschiebungen^[5], deren starken Näherungscharakter man allerdings bedenken sollte, könnte man die gefundene Beziehung so interpretieren, daß der Ersatz von H durch Methyl von den in Frage kommenden Parametern (ΔE , $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$, $\sum Q_{AB}$) hauptsächlich den letzten beeinflusst. Dieser Parameter $\sum Q_{AB}$ ist eine Summation von Bindungsordnungstermen, in der bezüglich des Überganges (1) \rightarrow (2) die Änderung von $P_\pi(\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta)$ die Hauptrolle spielen sollte. Um zu einer Gleichung vom Typ (a) zu gelangen, müßte ferner die Änderung von P_π der Größe von P_π in (1) proportional sein. Einstweilen ziehen wir es vor, die empirische Natur der gewonnenen Beziehung zu betonen.

Die Anwendungsmöglichkeit von Gl. (a) bei Signalzuordnungen liegt auf der Hand. Am nützlichsten ist die Beziehung sicherlich für die Interpretation der ^{13}C -Spektren von Molekülen mit Bindungen stark unterschiedlichen Doppelbindungscharakters, also etwa von polycyclischen oder heterocyclischen Aromaten, auch wenn quantitative Voraussagen nicht erwartet werden können (siehe Tabelle 1). Beispielsweise wurde vor einiger Zeit über die Schwierigkeit berichtet, die Signale von C-2 und C-5 im Spektrum des 3-Methylfurans zuzuordnen^[7]. Aus den möglichen Alternativen hätten sich β -Effekte der Methylgruppe auf δ_2 von $+0.1$ oder von -3.2 ppm erge-