

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]	mehrach 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 % Ethylensuccinat 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*-Chlor-diisopropylamin: 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).

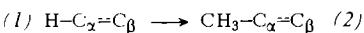
[3] F. Minisci, Synthesis 1973, 1.

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

Korrelation des β-Effektes von Methylgruppen auf δ(¹³C) mit der C_α—C_β—π-Bindungsordnung^{[**][1]}

Von Ludger Ernst^[*]

Die Kenntnis von Substituenteneinflüssen auf die chemischen Verschiebungen ist oft die wesentliche Voraussetzung für eine eindeutige Interpretation von ¹³C-NMR-Spektren. Wir berichten hier über den β-Effekt von Methylgruppen auf δ(¹³C), d.h. über die Verschiebungänderung, Δδ_β, von C_β beim Übergang (1) → (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 ¹³C-Spektren der isomeren Monomethylcumarine^[2] vermuteten wir aufgrund relativ weniger Daten erstmals einen Zusammenhang zwischen Δδ_β 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 Δδ_β und P_π erhärten. Aus den Beispielen in Tabelle 1 lässt sich durch Ausgleichsrechnung die Beziehung

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

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 C_α—C_β—π-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-Pople'sche Theorie der ¹³C-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 , $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$, $\sum_B Q_{AB}$) hauptsächlich den letzten beeinflußt. Dieser Parameter ist eine Summation von Bindungsordnungstermen, in der bezüglich des Überganges (1) → (2) die Änderung von P_π(C_α—C_β) 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 ¹³C-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 δ₂ von +0.1 oder von -3.2 ppm erge-

Tabelle 1. Gegenüberstellung von experimentell bestimmten und mit Gl. (a) berechneten β -Effekten [ppm] von Methylgruppen auf $\delta^{13}\text{C}$.

Fall [a]	P_π	$\Delta\delta_\beta$ (exp.) [b]	$\Delta\delta_\beta$ (ber.)	Abweichung
1	0.145	9.6	9.86	-0.26
2	0.174	9.7	9.33	0.37
3	0.194	8.7	8.95	-0.25
4	0.496	3.1	3.35	-0.25
5	0.501	4.04	3.26	0.78
6	0.530	2.3	2.71	-0.41
7	0.538	1.54	2.57	-1.03
8	0.642	0.50	0.64	-0.14
9	0.642	0.62	0.64	-0.02
10	0.653	1.18	0.43	0.75
11	0.653	0.96	0.43	0.53
12	0.664	0.77	0.23	0.54
13	0.664	0.36	0.23	0.13
14	0.664	-0.43	0.23	-0.66
15	0.667	0.64	0.17	0.47
16	0.668	0.15	0.14	0.01
17	0.671	0.34	0.09	0.25
18	0.671	-0.75	0.09	-0.84
19	0.671	-0.85	0.09	-0.94
20	0.679	-0.53	-0.06	-0.47
21	0.683	-0.20	-0.12	-0.08
22	0.701	0.70	-0.47	1.17
23	0.701	-0.50	-0.47	-0.03
24	0.782	-1.0	-1.97	0.97
25	0.784	-1.92	-2.00	0.08
26	0.784	-1.86	-2.00	0.14
27	0.806	-1.6	-2.41	0.81
28	0.850	-4.03	-3.22	-0.81
29	0.947	-3.6	-5.03	1.43
30	0.947	-5.2	-5.04	-0.16
31	0.947	-5.7	-5.04	-0.66
32	1.000	-7.4	-6.02	-1.38

[a] Im folgenden sind hinter der Fall-Nr. die betreffende Methylverbindung und das zur Methylgruppe β -ständige C-Atom angegeben: 1: Methylcyclopropan (C-2); 2: Propan (C-1); 3: 3-Methylcyclopropen (C-1); 4: 2-Methylnaphthalen (C-3); 5: N-Methylpyrrol (C-2); 6: 2-Methylnaphthalin (C-3); 7: 3-Methylpyrrol (C-4); 8: 4-Methylpyridinium-Ion (C-3); 9: 3-Methylpyridinium-Ion (C-4); 10: 7-Methylcumarin (C-6); 11: 6-Methylcumarin (C-7); 12: 4-Methylpyridin (C-3); 13: 3-Methylpyridin (C-4); 14: 3-Methylpyrazol (C-4); 15: Toluol (C-2); 16: 7-Methylcumarin (C-8); 17: 3-Methylpyridin (C-2); 18: 2-Methylpyridin (C-3); 19: 4-Methylpyrimidin (C-5); 20: 2-Methylpyrazin (C-3); 21: 6-Methylcumarin (C-5); 22: 2-Methylpyridinium-Ion (C-3); 23: 3-Methylpyridinium-Ion (C-2); 24: 2-Methylnaphthalin (C-1); 25: 2-Methylpyrrol (C-3); 26: 3-Methylpyrrol (C-2); 27: 2-Methylnaphthalen (C-1); 28: 2-Methylfuran (C-3); 29: Crotonaldehyd (C-2); 30: Crotonsäure (C-2); 31: Methacrylsäure (C-3); 32: Propen (C-1).

[b] Bei eigenen Meßergebnissen sind zwei Stellen nach dem Komma angegeben; übrige Werte siehe [6].

ben. Zur eindeutigen Klärung mußten sehr spezielle Doppelresonanz-Experimente durchgeführt werden. Anwendung von Gl. (a) hätte -3.21 ppm für $\Delta\delta_2$ vorhergesagt ($P_{\pi}^{2,3}$ in Furan: 0.85), also leicht zwischen den beiden Möglichkeiten entschieden.

Beim Auftreten störender sterischer Effekte, z. B. in *ortho*-substituierten Methylaromaten, ist Gl. (a) keine gute Näherung mehr; die dann auftretenden Diskrepanzen bedürfen weiterer Untersuchungen.

Eingegangen am 10. Februar 1976,
ergänzt am 3. März 1976 [Z 409]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 594-11-6 / (2): 74-98-6 / (3): 18631-90-8 / (4): 613-12-7 /
- (5): 96-54-8 / (6): 91-57-6 / (7): 616-43-3 / (8): 16950-21-3 /
- (9): 17203-41-7 / (10): 2445-83-2 / (11): 92-48-8 /
- (12): 108-89-4 / (13): 108-99-6 / (14): 1453-58-3 / (15): 108-88-3 /
- (18): 109-06-8 / (19): 3438-46-8 / (20): 109-08-0 / (22): 16969-46-4 /
- (25): 636-41-9 / (28): 534-22-5 / (29): 4170-30-3 / (30): 3724-65-0 /
- (31): 79-41-4 / (32): 115-07-1.

[1] ^{13}C -NMR-Spektroskopie an polycyclischen Aromaten, 9. Mitteilung.
– 8. Mitteilung: L. Ernst, Org. Magn. Reson. 8 (1976), im Druck.

[2] L. Ernst, J. Magn. Reson. 21, 241 (1976).

[3] P. A. Dobosh, QCPE-Programm No. 141, Indiana University, Bloomington, Ind. (USA).

[4] Es ist natürlich sinnvoller, die Bindungsordnungen von (1) zu verwenden, da dann nur eine MO-Rechnung zur Behandlung sämtlicher isomerer Methyl-Derivate erforderlich ist.

[5] M. Karplus u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. 38, 2803 (1963); dort Gl. 10 und 13.

[6] J. B. Stothers: Carbon-13 NMR Spectroscopy. Academic Press, New York 1972; N. K. Wilson u. J. B. Stothers, J. Magn. Reson. 15, 31 (1974); M. L. Caspar, J. B. Stothers u. N. K. Wilson, Can. J. Chem. 53, 1958 (1975); H. Günther u. H. Seel, Org. Magn. Reson. 8 (1976), im Druck.

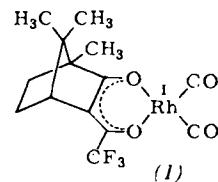
[7] J. Runsink, J. de Wit u. W. D. Weringa, Tetrahedron Lett. 1974, 55.

Trennung der deuterierten Ethylene $\text{C}_2\text{H}_{4-n}\text{D}_n$ durch Komplexierungschromatographie an einem Rhodium(I)-Komplex^[**]

Von Volker Schurig^[†]

Trennungen deuterierter oder mit ^{11}C und ^3H doppelt markierter Alkene sind gaschromatographisch an $\text{AgNO}_3/\text{Ethylenenglykol}$ durchgeführt worden^[1]. Bei Unterschieden von nur einer Masseneinheit ist die Trennung jedoch trotz extremer Bedingungen (75 m lange gepackte Säulen, Rezyklisierung^[1]) nur zum Teil gelungen. Überdies weisen AgNO_3 -Phasen eine nur begrenzte Lebensdauer auf.

Wir haben an den von uns beschriebenen, für Alkene hochselektiven Rhodium(I)- β -diketonat-Phasen, z. B. Dicarbonyl-rhodium(I)-3-trifluoracetylcampheras (1)^[2] in Squalan, einen



wesentlich größeren sekundären Isotopeneffekt für $[\text{D}_4]$ - und $[\text{D}_0]$ -Ethylene als an Silber(I) beobachtet^[3], wodurch deren quantitative Trennung bereits mit einer 2 m langen gepackten Säule möglich ist. Im Gegensatz zu AgNO_3 eignet sich (1) außerdem zur Belegung von Hochauflösungskapillarsäulen mit hoher Trennleistung und Stabilität^[4].

Es ist uns nunmehr gelungen, alle deuterierten Ethylene $\text{C}_2\text{H}_{4-n}\text{D}_n$ unter einfachen experimentellen Bedingungen durch Komplexierungsgaschromatographie an Rhodium(I) in 75 min bei 22 °C zu trennen (Abb. 1). Die für mehrere Temperaturen ermittelten, logarithmisch additiven Trennfaktoren $\alpha = t_D/t_H$ [α (22 °C) = (1.055)ⁿ, α (42 °C) = (1.050)ⁿ und α (63 °C) = (1.042)ⁿ, n = Zahl der Deuteriumatome] sowie die thermodynamischen Parameter der π -Komplexbildung von $[\text{D}_4]/[\text{D}_0]$ -Ethylene mit (1) [$K_D/K_H = 1.28$ (22 °C), 1.24 (42 °C) und 1.21₅ (63 °C), $(\Delta H_D - \Delta H_H) = -0.24 \pm 0.01$ kcal/mol und $(\Delta S_D - \Delta S_H) = -0.34 \pm 0.04$ cal K⁻¹ mol⁻¹] sind die bisher höchsten für „inverse“ ($K_D > K_H$) sekundäre Isotopeneffekte beobachteten Werte.

[†] Priv.-Doz. Dr. V. Schurig

Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, 7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde teilweise am Department of Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovoth (Israel) durchgeführt und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.