

- $J_{2a,2c} = -16.2$, $J_{2a,3} = 3.0$, $J_{2c,3} = 2.9$, $J_{3,4} = 3.0$, $J_{4,5} = 10.2$, $J_{5,6} = 6.1$ Hz; g)
 $\text{Fp} = 198\text{--}200^\circ\text{C}$, $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = -7.0$ (MeOH); $^1\text{H-NMR}$ des Saccharidteils (CDCl_3): $\delta = 4.86$ (dd, 1-H, $J_{1,2a} = 9.5$, $J_{1,2c} = 2.0$ Hz).
- [4] J. Thiem, R. Meyer, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3058, 3075.
[5] a) W. W. Zorbach, N. Henderson, S. Saeki, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2016;
b) J. Boivin, C. Monneret, M. Pais, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1111.

Der Mehrwegemechanismus bei ^{13}C - ^{13}C -Fernkopplungskonstanten bicyclischer Kohlenwasserstoffe

Von Martin Klessinger* und Jung-Huyck Cho

Kürzlich haben wir für die Deutung der ^{13}C - ^{13}C -Fernkopplungskonstanten cyclischer Kohlenwasserstoffe auf der Grundlage eines Mehrwegemechanismus eine algebraische Additivität der Beiträge der verschiedenen Kopplungswege angenommen^[1]. Diese Annahme sollte sich besonders gut an bicyclischen Kohlenwasserstoffen überprüfen lassen, bei denen für die $J_{1,4}$ -Kopplung zwischen den Brückenkopfatomen drei Kopplungswege möglich sind. Wir haben daher die Verbindungen 1–10 unmarkiert synthetisiert und ihre $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren untersucht. In Tabelle 1 sind die $J_{1,4}$ -Kopplungskonstanten zusammengestellt.

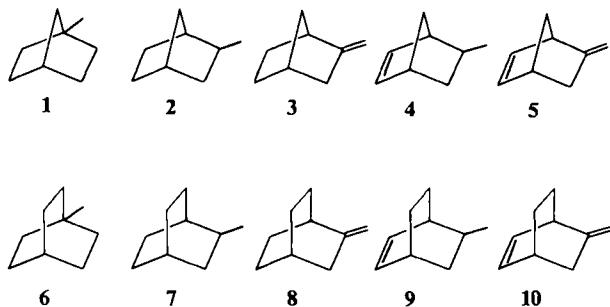


Tabelle 1. Gemessene und nach der Additivitätsregel berechnete Kopplungskonstanten $J_{1,4}$ [Hz] bicyclischer Kohlenwasserstoffe.

Verb.	$J_{1,4}$ (exp) [a]	$J_{1,4}$ (ber) [b]	Verb.	$J_{1,4}$ (exp) [a]	$J_{1,4}$ (ber) [b]
1	6.8	7	6	12.9	12
2	5.9 (<i>endo</i>) 6.0 (<i>exo</i>)	7	7	12.8	12
3	4.4	5	8	11.1	10
4	5.5 (<i>endo</i>) 5.7 (<i>exo</i>)	6	9	13.4 (<i>endo</i>) 13.3 (<i>exo</i>)	13
5	4.0	4	10	11.3	11

[a] In C_6D_6 (75%) mit einem Bruker-WM-300-Spektrometer bei 75.47 MHz im PFT-Verfahren gemessen. [b] Additiv mit den im Text angegebenen Inkrementen berechnet.

Die Kopplungskonstanten der Norbornan- und der Bicyclo[2.2.2]octan-Reihe unterscheiden sich um 5–7 Hz, wie dies bei einem Ersatz des Kopplungsweges A über zwei CC-Bindungen durch den Weg B über drei Bindungen aufgrund der Inkremeante $^2J_A = -1$ Hz und $^3J_B = 4$ Hz zu erwarten ist^[2]. Ein Vergleich der Daten von 1, 2 und 3 sowie von 6, 7 und 8 zeigt, daß der Einfluß einer Methylgruppe auf 2J_A und 3J_B erwartungsgemäß^[3] vernachlässigbar ist, während eine exocyclische Methylengruppe (Weg C) die Kopplung um 2 Hz auf $^3J_C = 2$ Hz reduziert. Der Vergleich der Kopplungskonstanten von 4 und 2 und von 5 und 3

sowie von 9 und 7 und von 10 und 8 ergibt, daß die Einführung einer Doppelbindung in der Norbornan-Reihe die Kopplung um ca. 1 Hz erniedrigt, in der Bicyclo[2.2.2]octan-Reihe dagegen um ca. 1 Hz erhöht. Dies läßt sich mit der Valenzwinkelabhängigkeit der Kopplung über einen Dreibindungsweg erklären.



Quantenchemische Rechnungen nach der INDO-SCPT-Methode^[4] zeigen, daß sowohl für den Kopplungsweg B als auch für D mit abnehmenden CCC-Valenzwinkeln eine Zunahme des Beitrages zur Kopplung zu erwarten ist, wobei der Effekt bei B mit etwa 3 Hz für eine Änderung des Valenzwinkels um 5° nahezu doppelt so groß ist wie bei D^[5]. Das hat zur Folge, daß in der Norbornan-Reihe der Valenzwinkeleffekt beim gesättigten System dominiert, so daß hier $^3J_D > ^3J_B$ und entsprechend eine Abnahme der Kopplung $J_{1,4}$ beim Übergang vom gesättigten zum ungesättigten System beobachtet wird, während man in der Bicyclo[2.2.2]octan-Reihe das umgekehrte Verhalten findet. Setzt man in Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen für das Inkrement des Kopplungsweges D $^3J_D = 3$ Hz für die Norbornen-Derivate und $^3J_D = 5$ Hz für die Bicyclo[2.2.2]octen-Derivate, so ergibt sich für die in Tabelle 1 ebenfalls angegebenen, auf der Grundlage eines Mehrwegemechanismus berechneten $J_{1,4}$ -Kopplungskonstanten eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den gemessenen Daten.

Bei Berücksichtigung der Ringspannungseffekte ist also eine algebraische Additivität der Beiträge der verschiedenen Kopplungswege zur Kopplungskonstante auch bei den bicyclischen Systemen streng erfüllt. Unter Benutzung von Inkrementen lassen sich daher die Fernkopplungen komplizierter Systeme abschätzen, während Abweichungen von der Additivität Rückschlüsse auf Ringspannungen und ähnliche Effekte gestatten.

Eingegangen am 10. Mai,
in veränderter Fassung am 9. Juli 1982 [Z 38]

- [1] M. Klessinger, H. van Megen, K. Wilhelm, *Chem. Ber.* 115 (1982) 50.
[2] Nach S. Berger, *Org. Magn. Reson.* 14 (1980) 65, gilt für 3J eine Karplusähnliche Beziehung mit $^3J(\phi = 0^\circ) \approx ^3J(\phi = 180^\circ) \approx 4$ Hz. Aufgrund der gleichen Beziehung muß für eine Änderung des Interplanarwinkels von 0 auf 60° das 3J -Inkrement um 3 Hz reduziert werden; vgl. [1].
[3] V. Wray, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 768; M. Klessinger, M. Stöcker, *Org. Magn. Reson.* 17 (1981) 97.
[4] A. C. Blizzard, D. P. Santry, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 950.
[5] M. Klessinger, J.-H. Cho, *Org. Magn. Reson.*, im Druck; für Standardvalenzwinkel ergibt sich $^3J_B = 5.46$ Hz und $^3J_D = 4.54$ Hz, wobei nach [2] der berechnete Wert für 3J_B zu groß ist.

Synthese von \mathbf{S}_{11} und \mathbf{S}_{13}^{**}

Von Torsten Sandow, Jürgen Steidel und Ralf Steudel*

Schwefelhomocyclen werden nach Gl. (a) aus kettenförmigen Chlorsulfanen synthetisiert^[1]. So kann \mathbf{S}_7 aus $\mathbf{S}_2\text{Cl}_2$

[*] Prof. Dr. R. Steudel, T. Sandow, J. Steidel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] 80. Mitteilung über Schwefelverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 79. Mitteilung: R. Steudel, R. Strauss, Z. Naturforsch. B, im Druck.

[*] Prof. Dr. M. Klessinger, J.-H. Cho
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster