

^{13}C -NMR-Spektren von mono- und disubstituierten Cyclohexenen

Kiyoshi NAKAGAWA, Michimasa SAWAI, Yasutaka ISHII, und Masaya OGAWA

Abteilung für Angewandte Chemie, Technische Fakultät der Universität Kansai, Senriyama,
Suita-shi, Osaka 564

(Received December 17, 1976)

Synopsis. ^{13}C -NMR-Spektren von mono- und disubstituierten Cyclohexenen werden vorgelegt. Für die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von disubstituierten Cyclohexenen gelten gute Additivitäten, sofern nicht sterische Wechselwirkungen auftreten und daraus einige Gesetzmässigkeiten abgeleitet werden können, die in der Konfigurations- und Konformationsanalyse von Bedeutung sind.

Was die ^{13}C -NMR-Spektren von Cyclohexenderivaten betrifft, werden nur die Monoalkylcyclohexene vorgelegt.¹⁾ In der vorliegenden Arbeit werden ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten einer Reihe mono- und disubstituierter Cyclohexenderivate interpretiert.

Resultat und Diskussion

4-Substituierte Cyclohexene werden durch Diels-Alder-Reaktionen von Butadien mit monosubstituierten Äthylenen gewonnen.²⁾ Die Zuordnung der ^{13}C -Signale von 4-substituierten Cyclohexenen beruhen auf ^1H -Off-Resonance-Entkopplung und Substituenteneinfluss auf den Cyclohexenring. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von 4-substituierten Cyclohexenen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Trägt man α -Effekte von 4-substituierten Cyclohexenen gegen die von CH_3X auf, so stellt man eine lineare Korrelation fest. Da viele α -Effekte von CH_3X bekannt sind³⁾, kann man α -

Effekte von unbekanntem 4-substituierten Cyclohexenen schätzen.

Bei der Diels-Alder-Reaktionen von Isopren mit monosubstituierten Äthylenen können zwei Regioisomeren entstehen.²⁾ Diese Regioisomeren werden nicht durch gebräuchliche Methoden getrennt. Aber die Zuordnung der ^{13}C -Signale von den Regioisomeren wird im Gemisch erreicht, da die ^{13}C -NMR-Spektren die chemischen Verschiebungen der C-Atome nicht nur direkter, sondern auch deutlicher anzeigen als ^1H -NMR-Spektren. In Tabelle 2 und 3 sind die berechneten und beobachteten ^{13}C -chemischen Verschiebungen von 4- und 5-substituierten 1-Methylcyclohexenen zusammengestellt.

Tabelle 2 und 3 zeigen die guten Additivitäten. Man erhält die linearen Korrelationen zwischen den α -Effekten von CH_3X und denen von 4- und 5-substituierten 1-Methylcyclohexenen.

Bei der Diels-Alder-Reaktionen von *trans*-1,3-Pentadien mit monosubstituierten Äthylenen können Stereo- und Regioisomeren entstehen.²⁾ Da die *meta*-Isomeren nur in geringem Anteil entstehen, sind die Isolierung dieser Isomeren schwer. Demnach behandeln wir die *ortho*-Isomeren. Jedes *ortho*-Isomer kann als Gleichgewicht zweier Konformer auftreten. In der Regel ist das diaxiale Konformer thermolabiler als das diäquatoriale Konformer, was dafür spricht, dass das diäquatoriale Konformer gegenüber dem diaxialen Konformer bevorzugt ist. Für *ortho-cis*-Isomere erwartet man das zeitmittlere Spektrum. Im Vergleich zum *ortho-trans*-Isomer erlei den die Signale von C-3, -4, -5, -6, Methylkohlenstoff und Substituentenkohlenstoff in *ortho-cis*-Isomeren die erwarteten Hochfeldverschiebungen infolge des sterischen Kompressionseffektes. In Tabelle 4 sind die berechneten und beobachteten ^{13}C -chemischen Verschiebungen von 4-substituierten 3-Methylcyclohexenen zusammengestellt. Wegen der

TABELLE 1. ^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ in ppm, $\delta_{\text{TMS}}=0$) VON 4-SUBSTITUIERTEN CYCLOHEXENEN

R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	R
H	127.2	127.2	25.5	23.1	23.1	25.5	
CN	127.2	123.9	28.6	24.8	25.7	23.2	122.5
COOH	126.7	125.1	27.3	39.3	24.9	24.5	182.7
COOCH ₃	126.7	125.4	27.8	39.4	25.4	24.8	175.7; 51.4
CHO	127.1	124.9	24.4	46.0	22.1	23.8	203.7
C ₆ H ₅	126.8	128.3	33.6	40.3	29.9	26.0	a)

a) C_α: 147.1, C_o: 126.8, C_m: 128.3, C_p: 125.9.TABELLE 2. BERECHNETE UND BEOBACHTETE ^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ in ppm, $\delta_{\text{TMS}}=0$) VON 4-SUBSTITUIERTEN 1-METHYLCYCLOHEXENEN

R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CH ₃	R
H	134.2	122.3	26.7	24.4	24.4	31.5	23.8	
CN	134.2	117.8	28.6	25.9	27.8	27.8	23.4	122.5
	(134.2)	(119.0)	(27.8)	(26.1)	(27.0)	(29.2) ^{a)}		
COOH	133.7	119.2	27.5	39.2	25.3	29.2	23.4	182.8
	(133.7)	(120.2)	(28.5)	(40.6)	(26.2)	(30.5)		
COOCH ₃	133.6	119.5	28.0	39.3	25.7	29.5	23.5	175.8; 51.4
	(133.7)	(120.5)	(29.0)	(40.7)	(26.7)	(30.8)		
CHO	134.2	118.9	24.6	45.9	22.6	28.6	23.5	204.0
	(134.1)	(120.0)	(25.6)	(47.3)	(23.4)	(29.8)		
C ₆ H ₅	133.5	120.9	33.7	40.7	30.8	30.2	23.5	b)
	(134.7)	(121.0)	(34.6)	(41.5)	(32.1)	(31.9)		

a) Die Werte in Klammern bedeuten die berechneten ^{13}C -chemischen Verschiebungen. b) C_α: 147.1, C_o: 126.8, C_m: 128.3, C_p: 125.9

TABELLE 3. BERECHNETE UND BEOBACHTETE ¹³C-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ in ppm, δ_{TMS}=0) VON 5-SUBSTITUIERTEN 1-METHYLCYCLOHEXENEN

R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CH ₃	R
H	134.2	122.3	26.7	24.4	24.4	31.5	23.8	
CN	130.7 (130.9)	121.0 (122.3)	23.4 (24.3)	25.3 (27.0)	25.1 (26.1)	32.9 (34.6) ^{a)}	23.6	122.5
COOH	132.1 (132.1)	120.7 (121.8)	24.8 (25.7)	24.8 (26.2)	39.9 (40.6)	32.0 (33.3)	23.4	182.8
COOCH ₃	132.3 (132.4)	120.8 (121.8)	24.8 (26.0)	25.1 (26.7)	39.9 (40.7)	32.4 (33.8)	23.5	175.8; 51.4
CHO	131.8 (131.9)	121.2 (122.2)	24.0 (25.0)	22.0 (23.4)	46.7 (47.3)	29.1 (30.4)	23.5	203.8
C ₆ H ₅	133.5 (133.0)	120.9 (122.7)	25.9 (27.1)	30.2 (32.1)	40.2 (41.5)	38.5 (39.4)	23.5	b)

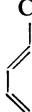
a) Die Werte in Klammern bedeuten die berechneten ¹³C-chemischen Verschiebungen. b) C_a: 147.1, C_o: 126.8, C_m: 128.3, C_p: 125.9

TABELLE 4. BERECHNETE UND BEOBACHTETE ¹³C-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ in ppm, δ_{TMS}=0) VOM 4-SUBSTITUIERTEN 3-METHYLCYCLOHEXENEN

R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CH ₃	R
H	126.6	134.0	32.6	30.9	22.4	26.1	22.4	
CN	(126.6)	(130.7)	(35.7)	(32.6)	(25.0)	(23.8) ^{a)}		
<i>cis</i>	126.2	129.9	31.4	31.1	24.1	22.4	18.5	120.4
<i>trans</i>	126.0	130.1	33.8	32.9	25.1	23.5	20.2	122.0
COOH	(126.1)	(131.9)	(34.4)	(48.0)	(24.2)	(25.1)		
<i>cis</i>	125.8	131.7	30.9	43.6	19.1	24.9	16.4	181.7
<i>trans</i>	125.5	131.7	32.4	47.7	24.5	25.7	20.4	182.9
COOCH ₃	(127.1)	(131.9)	(34.4)	(48.0)	(24.2)	(25.1)		
<i>cis</i>	125.8	131.7	31.1	43.5	19.4	24.9	16.5	175.0; 51.1
<i>trans</i>	125.5	132.0	32.6	47.7	24.6	25.8	20.3	176.3; 51.4
CHO	(126.5)	(131.7)	(31.5)	(53.8)	(21.3)	(24.4)		
<i>cis</i>	126.5	131.8	29.7	50.5	18.5	24.3	16.9	204.0
<i>trans</i>	125.8	131.5	29.6	53.6	21.5	23.7	20.3	204.7
C ₆ H ₅	(127.0)	(135.1)	(40.7)	(48.1)	(29.2)	(26.6)		
<i>cis</i>	125.7	133.5	35.2	43.2	22.1	26.2	15.7	b)
<i>trans</i>	126.0	133.4	37.0	48.9	30.9	26.0	20.0	c)

a) Die Werte in Klammern bedeuten die berechneten ¹³C-chemischen Verschiebungen. b) C_a: 145.0, C_o: 128.0, C_m: 128.2, C_p: 125.7. c) C_a: 146.4, C_o: 127.4, C_m: 128.2, C_p: 126.0.

TABELLE 5. DIELS-ALDER-REAKTIONEN VON ACYCLISCHEN DIENEN MIT MONOSUBSTITUIERTEN ÄTHYLENEN

Dien	Dienophil(CH ₂ CHX) X=	Literatur
	CN	4)
	COOH	5)
	COOCH ₃	6)
	CHO	7)
	C ₆ H ₅	8)
	CN	9)
	COOH	10)
	COOCH ₃	11)
	CHO	12)
	C ₆ H ₅	10)
	CN	10)
	COOH	13)
	COOCH ₃	14)
	CHO	12)
	C ₆ H ₅	10)

sterischen Faktoren erhält man die linearen Korrelationen zwischen den α-Effekten von CH₃X und denen von *cis*- und *trans*-4-substituierten 3-Methylcyclohexenen im einzelnen.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der PFT-¹³C-NMR-Spektren diente ein PS-100 von JEOL-Gerät mit einer Messfrequenz von 25.15 MHz. Alle Substanzen wurden als 50%-ige Lösung in CDCl₃ gemessen (TMS als innerer Standard). ¹H-Rauschentkopplung-PFT-¹³C-NMR-Spektren wurden unter Akkumulation von 200 Pulsinterferogrammen bei einer Pulsbreite von 12.5 μsek (Pulswinkel 45°) und einem Pulsintervall von 6 sek durch Fourier-Transformation des akkumulierten Interferogramms mit einem JEC-6-Rechner erhalten (Spektrumbreite 5 kHz; Datenpunkte 8191). Die mono- und disubstituierten Cyclohexene wurden durch bekannte Diels-Alder-Reaktionen von acyclischen Dienen mit monosubstituierten Äthylenen gewonnen (150°–200 °C; 2–7 Std.). Vgl. Tabelle 5.

Literatur

- 1) T. Pehk, S. Rang, O. Eisen, und E. Lippmaa, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keem. Geol.*, **17**, 296 (1968).
- 2) z. B., A. S. Onishenko, Diene Synthesis, Oldbourne Press, London (1964); H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, Georg Thime Verlag, Stuttgart (1972).
- 3) G. Miyajima und K. Nishimoto, *Org. Magn. Reson.*, **6**, 313 (1974), und vgl. die angeführten Literaturen dort.
- 4) z. B., S. Murahashi, B. Ryutani, und Y. Shuto, *Nippon Kagaku Zasshi*, **78**, 324 (1957).
- 5) z. B., F. X. Werber, J. E. Jansen, und T. L. Gresham, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 532 (1952).
- 6) z. B., N. P. Sopov, *Zh. Obsch. Chim.*, **25**, 2082 (1955).
- 7) z. B., R. W. Schorridge, R. A. Craig, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, und C. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 946 (1948).
- 8) z. B., C. Konigsberger und G. Salomon, *J. Polym. Sci.*, **1**, 353 (1946).
- 9) z. B., J. C. Soula, D. Lumbroso, M. Hellin, und F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 2059.
- 10) I. N. Nazarov, A. I. Kuznetsova, und N. V. Kuznetsov, *Zh. Obsch. Chim.*, **25**, 88 (1955).
- 11) z. B., H. E. Hennis, *J. Org. Chem.*, **28**, 2570 (1963).
- 12) A. A. Petrov und N. P. Sopov, *Zh. Obsch. Chim.*, **27**, 1795 (1957).
- 13) z. B., K. Alder und W. Vogt, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **564**, 120 (1949).
- 14) z. B., B. S. Eljanov, S. K. Sachova, S. V. Vitt, und M. G. Gonikberg, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1969**, 565.