

Der induktive Effekt in monosubstituierten Alkanen, III^{1,2)}

Die ^1H -NMR-Spektren von 2-Halogenbutanen

Gerd Schrumpf

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Windausweg 2

Eingegangen am 3. August 1972

Die ^1H -NMR-Spektren von 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Jodbutan wurden auf chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten hin analysiert, die Abhängigkeit der gewonnenen Daten von der Natur des Substituenten und von der Rotationsisomerie der Kohlenstoff-Kette wurde diskutiert. Während der Gang der verschiedenen chemischen Verschiebungen nicht ausschließlich durch die Elektronegativität der Substituenten bestimmt wird, hängen die vicinalen Kopplungskonstanten vom induktiven Effekt der Substituenten und von ihrer Entfernung von dem miteinander koppelnden Protonenpaar ab. Abweichungen hiervon konnten einheitlich auf Unterschiede der Konformationenstruktur der 2-Halogenbutane zurückgeführt werden.

Die chemischen Verschiebungen im Absorptionsbereich von Methylen-Wasserstoffen wurden mit Hilfe der zugehörigen vicinalen Kopplungskonstanten und der Lösungsmittel-Abhängigkeit der Abschirmung eindeutig je einem der beiden diastereotopen Protonen zugordnet. ^{13}CH -Kopplungskonstanten über eine und mehrere Bindungen wurden ermittelt.

The Inductive Effect in Monosubstituted Alkanes, III^{1,2)}

The ^1H N.M.R. Spectra of 2-Halogenbutanes

The ^1H n.m.r. spectra of 2-chloro-, 2-bromo-, and 2-iodobutane were analyzed for chemical shifts and coupling constants, and the dependence of the data was studied with respect to the nature of the substituent and the rotational isomers of the carbon chain. Whereas the trends of the different chemical shifts are not exclusively determined by the substituent electronegativity, the vicinal coupling constants depend on the inductive effect of the substituents and on their distance to the coupled proton pair. Deviations thereof could be traced back to differences in conformational structure of the 2-halogenbutanes.

The chemical shifts in the spectral range typical for methylene hydrogens were unambiguously assigned to the two individual diastereotopic protons with the aid of the appropriate vicinal coupling constants and the solvent dependence of the shifts. ^{13}CH coupling constants across one and more bonds were obtained.

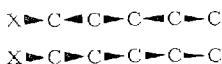
Der induktive Effekt, der zur Beschreibung des Einflusses eines polaren Substituenten auf andere Teile des Moleküls eingeführt wurde, ist seither vielfach qualitativ und quantitativ untersucht worden. Dabei wurden in den weitaus meisten Fällen

¹⁾ I. Mitteil.: G. Schrumpf, J. Magn. Resonance 6, 243 (1972).

²⁾ II. Mitteil.: G. Schrumpf, Tetrahedron Letters [London] 1972, 3421.

reaktionskinetische und thermodynamische Verfahren gewählt. Allerdings sind die Fragen nach dem Mechanismus der Weiterleitung und nach der Reichweite des Effektes bisher noch nicht befriedigend beantwortet worden.

Das Modell, das man sich von der Wirkungsweise des induktiven Effektes in gesättigten Kohlenwasserstoff-Derivaten macht, schließt sowohl einen durch den Raum wirkenden Einfluß als auch einen solchen Anteil ein, der über die Bindungen vermittelt wird, die zwischen dem Substituenten und dem betrachteten Molekülteil liegen. Während der erste Effekt grundsätzlich durch elektrostatische Gesetze bestimmt wird, ist eine zahlenmäßige Beschreibung des Anteils, der durch die Bindungen hindurch weitergeleitet wird, noch nicht gegeben worden. Die Schwierigkeit liegt darin, daß zwei von Grund auf verschiedene Modelle für diesen Bindungsanteil diskutiert wurden. Das erste fordert eine durch den Substituenten hervorgerufene Polarisation der Elektronenverteilung in den Bindungen, die entlang der Kohlenstoff-Kette alterniert³⁾. Heute hat man diese Vorstellung zugunsten eines zweiten Modells, einer nicht-alternierenden, monotonen Fortpflanzung der Polarisation der Bindungselektronen, verworfen, die mit steigender Entfernung vom Substitutionszentrum rasch abklingt⁴⁾.



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden qualitativen Modellen von der Theorie her kann nur von einer quanten-chemischen Behandlung kommen. *Pople* und *Gordon*⁵⁾ haben anhand der CNDO-Methode die Ladungsverteilung von Fluoralkanen mit derjenigen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe verglichen. Dabei zeigten ihre Ergebnisse eindeutig eine mit der Entfernung vom Substituenten alternierende Ladungsverteilung.

Eine überzeugende experimentelle Entscheidung zwischen den beiden Modellen des Bindungsanteils ist noch nicht erbracht worden. Bei den bisher angewandten Meßmethoden führte man eine reaktionsfähige Gruppe gleichsam als Meßsonde in ein Molekül ein. Die Kinetik und die Gleichgewichtslage ihrer Reaktion wurden in Abhängigkeit von der Natur des Substituenten gemessen. Will man jedoch den elektronischen Mechanismus untersuchen, nach dem der Einfluß eines polaren Substituenten entlang einer Kohlenstoff-Kette weitergeleitet wird, so sollte man nicht ein einzelnes Reaktionszentrum am Gerüst, sondern die einzelnen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome *direkt* beobachten, über die der induktive Effekt vermittelt wird. Dann könnte man auf die Anwesenheit der reaktionsfähigen Gruppe verzichten und als Modell-Moleküle die monosubstituierten Alkane heranziehen. Bei diesen entfiel eine mögliche Polarisation zwischen dem untersuchten Substituenten und der reaktiven Gruppe.

Aus diesem Grunde wurde in den vorliegenden Untersuchungen die NMR-Spektroskopie zur Bearbeitung des Problems herangezogen, denn für jedes einzelne Proton liefern die ¹H-NMR-Spektren grundsätzlich eine chemische Verschiebung und mehrere Kopplungskonstanten, deren Zahlenwert von der elektronischen Umgebung um jedes Proton abhängt.

³⁾ B. Eistert, Chemismus und Konstitution, S. 206, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1948.

⁴⁾ C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 70, Cornell University Press, Ithaca 1969.

⁵⁾ J. A. Pople und M. Gordon, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4253 (1967).

Bei der Wahl der Modell-Moleküle steht man vor einer Schwierigkeit. Man würde von vornherein sehr langkettige n-Alkyl-Derivate wählen, um sicherzustellen, daß sowohl solche Protonen vorliegen, deren NMR-Parameter sich mit der Natur des Substituenten ändern, als auch solche, die davon unbeeinflußt bleiben. Dem steht jedoch die Analysierbarkeit der Spektren entgegen, die mit steigender Kettenlänge und damit zunehmender Zahl von Protonen rasch schwieriger wird. Daher wurde hier ein anderer Weg beschritten und systematisch nach dem n-Alkyl-Derivat mit der geringsten Kettenlänge gesucht, bei der das vollständige Abklingen des induktiven Effekts gerade noch zu beobachten war. Dazu wurden zunächst Alkylderivate mit geringer Zahl von Kohlenstoff-Atomen untersucht. War bei sämtlichen Protonen dieser Moleküle ein Substituenten-Effekt zu beobachten, dann wurden im nächsten Schritt die Moleküle mit der nächst höheren Zahl von Kohlenstoff-Atomen NMR-spektroskopisch bearbeitet.

Da bisher nur für Methyl- und Äthyl-Derivate präzise Zahlenwerte der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten vorlagen⁶⁾, wurde in zwei früheren Mitteilungen über die Totalanalyse der ¹H-NMR-Spektren von n-Propyl- und Isopropyl-Derivaten berichtet^{1,2)}. Die vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse der vollständigen Spektrenanalyse von sekundären Butyl-Verbindungen. Wie bei den Isopropyl-Derivaten stehen hier die Substituenten an einem sekundären Kohlenstoff-Atom. Solche Moleküle wurden in die Untersuchungen mit einbezogen, weil möglicherweise der polarisierende Effekt eines Substituenten auf die Nachbarbindungen anders verläuft, wenn er sich – ausgehend von sekundären oder tertiären Substitutionszentren – entlang mehrerer Kohlenstoff-Ketten ausbreiten kann, als wenn dazu nur eine Fortpflanzungsrichtung offensteht wie in primären Derivaten.

Da die chemischen Verschiebungen von Protonen oft erheblich vom Lösungsmittel und seiner Konzentration abhängen und sich diese Effekte der Substituentenabhängigkeit überlagern, wurde die spezifische Wechselwirkung der 2-Butyl-Derivate mit dem Lösungsmittel Benzol untersucht. Dabei ließ sich zeigen, unter welchen Bedingungen den experimentellen Spektren alle chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten entnommen werden können.

Methodik und Ergebnisse

sec-Butyl-Derivate besitzen am substituierten Kohlenstoff-Atom ein Asymmetrie-Zentrum. Dadurch sind die beiden Protonen der benachbarten Methylen-Gruppe magnetisch nichtäquivalent⁷⁾, wodurch das Spinsystem vom Typ A₃BCDE₃ ist (Abb. 1).

Um die Probleme, die bei der Analyse dieser Spektren auftreten, abzuschätzen und um das qualitative Verständnis der komplexen Linienstruktur zu erleichtern, wurden einige vereinfachende Annahmen gemacht. Dazu wurde durch Inspektion der experimentellen Spektren zunächst geprüft, ob irgendwelche Protonen H_i nach erster Ordnung mit allen anderen Protonen H_j koppeln, d. h. ob $\Delta\nu_{ij} \gg J_{ij}$ für alle j. Zur Illustra-

⁶⁾ W. Brügel, NMR Spectra and Chemical Structure, Bd. 1, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967.

⁷⁾ K. Mislow und M. Raban, Topics in Stereochemistry 1, 1 (1967).

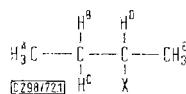


Abb. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten bei sekundären Butyl-Derivaten

tion der relativen Größenordnung der ν_i ist in Abb. 2 das NMR-Spektrum des 2-Chlorbutans in Benzol dargestellt. Die Zuordnung der Liniengruppen zu bestimmten Protonen der 2-Halogenbutane kann leicht anhand von Literaturdaten⁸⁾ getroffen werden. Die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den Protonen H_D und H_E beträgt näherungsweise 200 Hz, die Kopplungskonstante etwa 7 Hz; ebenso ist die Differenz zwischen ν_D und ν_B bzw. ν_C etwa 200 Hz, die Kopplungskonstante aber kaum über 10 Hz. Die chemische Verschiebung von H_B bzw. H_C und H_E liegt im ungünstigsten Fall nur wenige Hz auseinander, aber J_{BE} bzw. J_{CE} ist eine weitrei-

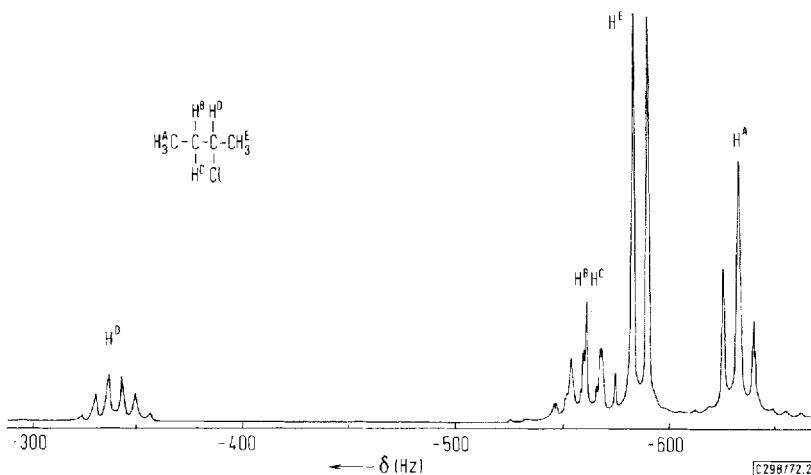


Abb. 2. NMR-Spektrum des 2-Chlorbutans in Benzol-Lösung (91.6 mol-%) bei 100 MHz

chende Kopplungskonstante über vier Bindungen, die hier kaum über 0.3 Hz betragen dürfte⁹⁾. Wegen der schwachen Kopplung zwischen den drei Protonen-Gruppen $\text{H}_A\text{H}_B\text{H}_C$, H_D und H_E gehört das Spinsystem von 2-Butyl-Derivaten in guter Näherung zum Typ A_3BCMX_3 . Mit Hilfe der Subspektren-Methode kann man zeigen, daß der stärker gekoppelte Bereich $\text{H}_A\text{H}_B\text{H}_C$ als Überlagerung von einander ähnlichen a_{3}bc -Teilspektren aufgefaßt werden kann¹⁰⁾.

Weniger streng gilt die X-Näherung¹⁰⁾ für H_A und die Methylen-Protonen H_B und H_C . Die Kopplungskonstante J_{AB} bzw. J_{AC} beträgt erfahrungsgemäß bis zu 8 Hz, aber die chemische Verschiebung $\Delta\nu_{AB}$ bzw. $\Delta\nu_{AC}$ ist mit etwa 50 Hz nur das Sechs-

⁸⁾ NMR Data Tables For Organic Compounds (F. A. Bovey), Bd. I, Interscience Publishers, New York 1967.

⁹⁾ M. Barfield und B. Chakrabarti, Chem. Reviews **69**, 757 (1969).

¹⁰⁾ P. Diehl, R. K. Harris und R. G. Jones, Progress NMR Spectroscopy **3**, 1 (1967).

fache dieser Kopplung, so daß die X-Näherung nur sehr grob gilt. Daher kann der Protonenbereich $H_B H_C$ nur qualitativ als Überlagerung von bc-Subspektren interpretiert werden. Ihre effektiven Larmor-Frequenzen¹⁰⁾ betragen unter Vernachlässigung der weitreichenden Kopplung

$$\begin{aligned}\nu_B (m_M, m_A) &\approx \nu_B + m_M \cdot J_{BM} + m_A \cdot J_{AB} \\ \nu_C (m_M, m_A) &\approx \nu_C + m_M \cdot J_{CM} + m_A \cdot J_{AC}\end{aligned}$$

wobei m_M bzw. m_A die z -Komponente des Spindrehimpulses des Kerns H_M bzw. H_A ist und die Zahlenwerte $\pm 1/2$ annehmen kann. Setzt man ferner voraus, daß die beiden vicinalen Kopplungskonstanten J_{AB} und J_{AC} etwa gleich sind, so erhält man

$$\Delta\nu_{bc} (m_M) \approx \Delta\nu_{BC} + m_M \cdot (J_{BM} - J_{CM})$$

Anhand dieser Näherungsbeziehung kann man abschätzen, ob die einzelnen bc-Subspektren stark oder schwach gekoppelt sind. Der Betrag von $m_M \cdot (J_{BM} - J_{CM})$ liegt kaum über 5 Hz, da J_{BM} und J_{CM} vicinale Kopplungskonstanten von der Größenordnung 0 bis 12 Hz sind¹¹⁾. Ein Wert für $\Delta\nu_{BC}$ ist zunächst nicht vorherzusagen, aber die bei ähnlichen Molekülen beobachteten Zahlenwerte liegen zwischen 0 und 10 Hz¹²⁾. Die geminale Kopplungskonstante J_{BC} liegt im Bereich zwischen -12 und -15 Hz¹³⁾. Somit sind grundsätzlich zwei Sätze von stark gekoppelten bc-Subspektren zu erwarten, je einer für $m_M = +1/2$ und $m_M = -1/2$. Solche stark gekoppelten Subspektren besitzen intensitätsschwache äußere Linien, die zur vollständigen Spektrenanalyse unbedingt vermessen werden müssen. In sehr ungünstigen Fällen, wenn $\Delta\nu_{bc} \ll J_{BC}$ ist, entartet das gesamte Subspektrum zu einer einzigen Linie. Ist diese Bedingung für sämtliche Subspektren gegeben, so hat das gesamte Spektrum das Aussehen eines solchen mit magnetisch äquivalenten Methylen-Protonen H_B und H_C vom Typ $A_3B_2MX_3$. Solche Spektren liefern nur die mittlere chemische Verschiebung $1/2 \cdot (\nu_B + \nu_C)$ und eine mittlere vicinale Kopplungskonstante $1/2 \cdot (J_{BM} + J_{CM})$, nicht aber die geminale Kopplungskonstante J_{BC} und die Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\nu_{BC}$.

Wenn jedoch die Subspektren für nur einen m_M -Wert nahezu entartet sind, ist es wichtig, die dann sehr intensitätsschwachen äußeren Linien der Subspektren zum anderen m_M -Wert zu messen und zuzuordnen. In diesem Fall kann man noch den vollständigen Satz von chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten erhalten.

Die Größe der chemischen Verschiebung $\Delta\nu_{BC}$ in einem vorgegebenen Molekül kann man experimentell durch die Wahl des statischen magnetischen Feldes oder durch Lösungsmittel beeinflussen. Um sämtliche NMR-Parameter auch für die Fälle zufälliger magnetischer Äquivalenz zu erhalten, haben wir in der vorliegenden Untersuchung die Spektren der 2-Halogenbutane bei verschiedenen Konzentrationen in Benzol als Lösungsmittel aufgenommen und analysiert. Dabei haben wir uns den ausgeprägten spezifischen Effekt aromatischer Lösungsmittel auf chemische Verschiebungen zunutze gemacht¹⁴⁾.

¹¹⁾ A. A. Bothner-By, Advances magnet. Resonance 1, 195 (1965).

¹²⁾ T. H. Sidall und W. E. Stewart, Progress NMR Spectroscopy 5, 33 (1969).

¹³⁾ R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Fraenkel und J. Hudec, Tetrahedron [London] Suppl. 7, 355 (1966).

Chemische Verschiebungen

Die bei unterschiedlicher Konzentration in Benzol vermessenen NMR-Spektren der 2-Halogenbutane wurden mit Hilfe einer modifizierten Version des LAOCOON-Rechenprogrammes analysiert. Dabei wurde den Rechnungen ein A_3BCD -Spinsystem zugrunde gelegt, in dem nur Linien des H_A -, H_B - und H_C -Bereiches angepaßt wurden. Der H_M -Bereich des Spektrums ist für eine Anpassung nicht geeignet, da hier wegen der sehr geringen Frequenzunterschiede vieler Übergänge nur breite, schlecht auflösbare Banden beobachtet werden. In den Tabellen 1–3 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 2-Chlor-, 2-Brom- sowie 2-Jodbutan bei verschiedenen Konzentrationen in Benzol aufgeführt. Nach dem Fehlerquadrat-Verfahren haben wir die Konzentrationsabhängigkeit der einzelnen chemischen Verschiebungen durch ein quadratisches Polynom dargestellt, das zur Extrapolation auf unendliche Verdünnung und auf reines Halogenbutan benutzt wurde. Dabei betrug die maximale Abweichung eines Meßwertes von der augeglichenen Parabel etwa 0.2 Hz. In den Abb. 3, 4 und 5 sind die chemischen Verschiebungen der 2-Halogenbutane in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen.

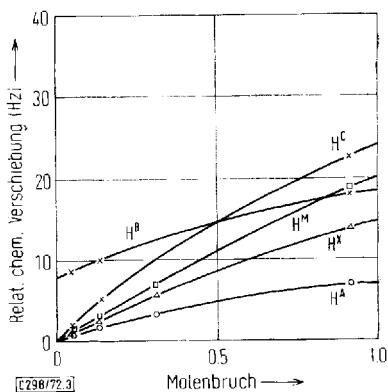


Abb. 3. Abhängigkeit der relativen chemischen Verschiebung der Protonen von 2-Chlorbutan von der Konzentration in Benzol. Die chemische Verschiebung von H_B ist relativ zu der von H_C eingetragen

Die chemischen Verschiebungen aller drei Verbindungen verringern sich algebraisch mit der Verdünnung, wobei sich die Resonanzfrequenz ν_A der Methylgruppe in 4-Stellung (vgl. Abb. 1) am wenigsten verändert. Die relative Verschiebung $\Delta\nu_{BC}$ der beiden diastereotopen Methylen-Protonen H_B und H_C hängt stark von der Konzentration ab. Beim 2-Chlorbutan ist $\Delta\nu_{BC}$ zunächst negativ, wird dann Null und geht schließlich zu positiven Werten über. Damit geht ein Wechsel des Spektrentyps von A_3BCMX_3 über $A_3B_2MX_3$ und wieder zu A_3BCMX_3 einher. Ebenso führen konzentrierte 2-Brombutan-Lösungen in Benzol zu $A_3B_2MX_3$ -Spektren, die bei Verdünnung zunehmend zu solchen vom Typ A_3BCMX_3 entkoppelt werden. Die Differenz $\Delta\nu_{BC}$ beim 2-Jodbutan ist für alle Konzentrationen groß genug, um keine scheinbar ein-

¹⁴⁾ P. Laszlo, Progress NMR Spectroscopy 3, 231 (1967).

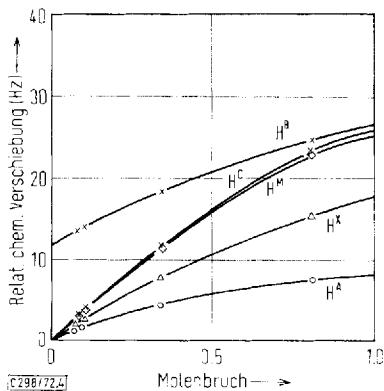


Abb. 4. Abhängigkeit der relativen chemischen Verschiebung der Protonen von 2-Brombutan von der Konzentration in Benzol. Die chemische Verschiebung von H_B ist relativ zu der von H_C eingetragen

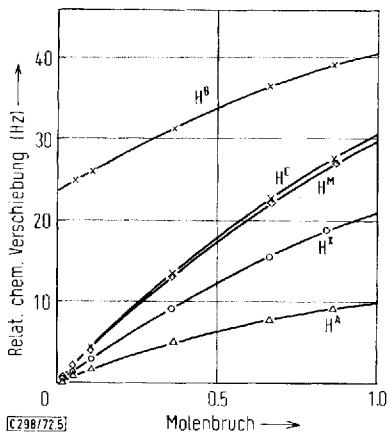


Abb. 5. Abhängigkeit der relativen chemischen Verschiebung der Protonen von 2-Jodbutan von der Konzentration in Benzol. Die chemische Verschiebung von H_B ist relativ zu der von H_C eingetragen

sachen $A_3B_2MX_3$ -Spektren zu ergeben. Der Grad der H_BH_C -Kopplung kann aus der Größe des Korrelationskoeffizienten $C(\nu_B\nu_C)$ ersehen werden, der in den Tabellen ebenfalls aufgeführt ist. Die auf Reinsubstanz und auf unendliche Verdünnung in Benzol extrapolierten Werte sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

HH-Kopplungskonstanten

Wie bereits erwähnt, liefern nur die A_3BCMX_3 -Spektren den vollständigen Satz von Kopplungskonstanten. Die Verdünnungsreihen zeigen, daß deren Zahlenwerte nur wenig, manche überhaupt nicht von der Konzentration abhängen. Daher wurden in den Fällen, in denen das Spektrum scheinbar einfach war, die nicht erhältlichen Kopplungskonstanten von den Datensätzen für andere Konzentrationen übernommen. Auf diese Weise ließ sich eine obere Grenze für die Differenz der chemischen

Tab. 1. NMR-Parameter von 2-Chlorbutan in Benzol^a

	91.6	30.8 ^b	13.3	4.6
ν_A	-628.77 (1)	-632.58 (1)	-634.20 (3)	-635.29 (4)
ν_B	-561.00 (3)	-567.06 (5)	-569.02 (4)	-570.40 (3)
ν_C	-556.26 (4)	-569.87 (8)	-574.50 (4)	-577.41 (7)
ν_D	-338.70 (5)	-350.60 (5)	-353.00 (8)	-356.50 (12)
ν_E	-583.55 (5)	-591.92 (5)	-594.83 (5)	-596.69 (5)
$^{1/2}(J_{AB} + J_{AC})$	7.33 (1)	7.32 (3)	7.35 (3)	7.33 (1)
J_{AD}	-0.26 (1)	-0.25 (2)	-0.22 (7)	-0.25 (5)
J_{BC}	-14.11 (2)	-	-14.15 (6)	-
J_{BD}	7.91 (3)	6.35 (4)	7.83 (11)	7.76 (5)
J_{CD}	4.87 (3)		4.91 (10)	4.96 (4)
J_{DE}	6.54 (2)	6.56 (2)	6.59 (4)	6.53 (2)
$^{1}J(^{13}CH_E)$	127.55 (10)	127.63 (14)	-	-
$^{1}J(^{13}CH_A)$	126.70 (20)	126.80 (20)	-	-
$J(^{13}CH_E)$	4.40 (8)	-	-	-
Δ_x	-0.22	-0.19	-	-
RMS	0.016	0.018	0.065	0.008
$C(\nu_B \nu_C)$	0.85	0.97	0.86	0.77

^a Alle Angaben in Hz; chemische Verschiebungen relativ zu Benzol als innerem Standard bei 100 MHz. Konzentration in mol-%. Genauigkeit ± 0.2 mol-%. Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern.

Zur Bezeichnung der Protonen s. Abb. 1.

^b $A_2B_2CD_3$ -Spinsystem.

Tab. 2. NMR-Parameter von 2-Brombutan in Benzol^a

	80.7 ^b	33.8	10.0	8.2
ν_A	-629.31 (1)	-632.60 (2)	-635.45 (3)	-635.76 (2)
ν_B	-551.83 (4)	-558.37 (3)	-562.43 (2)	-562.67 (2)
ν_C	-553.35 (4)	-564.61 (3)	-572.68 (2)	-573.09 (3)
ν_D	-328.50 (5)	-339.30 (7)	-347.15 (10)	-347.70 (15)
ν_E	-565.21 (5)	-572.92 (5)	-578.22 (5)	-578.61 (5)
$^{1/2}(J_{AB} + J_{AC})$	7.29 (2)	7.29 (2)	7.28 (2)	7.28 (2)
J_{AD}	-0.24 (2)	-0.28 (2)	-0.25 (2)	-0.23 (2)
J_{BC}	-	-14.35 (2)	-14.34 (2)	14.32 (2)
J_{BD}	6.40 (4)	8.01 (4)	8.00 (4)	8.00 (3)
J_{CD}		4.84 (4)	4.85 (4)	4.86 (4)
J_{DE}	6.65 (2)	6.67 (2)	6.64 (2)	6.65 (2)
$^{1}J(^{13}CH_E)$	127.98 (10)	127.96 (12)	-	-
$^{1}J(^{13}CH_A)$	126.58 (20)	126.60 (20)	-	-
$J(^{13}CH_E)$	4.50 (8)	4.40 (20)	-	-
RMS	0.010	0.026	0.026	0.018
$C(\nu_B \nu_C)$	-0.99	-0.78	-0.55	-0.52

^a Alle Angaben in Hz; chemische Verschiebungen relativ zu Benzol als innerem Standard bei 100 MHz. Konzentration in mol-%. Genauigkeit ± 0.2 mol-%. Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern.

Zur Bezeichnung der Protonen s. Abb. 1.

^b $A_2B_2CD_3$ -Spinsystem.

Verschiebung gewinnen. Die früher erhaltenen Kopplungskonstanten von 2-Chlorbutan¹⁵⁾ stimmen nicht gut mit den Werten dieser Arbeit überein. Insbesondere wird dort die Differenz $J_{BM} - J_{CM}$ wesentlich kleiner gefunden. Man kann annehmen, daß diese Unterschiede nicht so sehr auf die experimentellen Bedingungen, als vielmehr auf die Entartung des dort gemessenen Spektrums zum $A_3B_2MX_3$ -Typ zurückzuführen ist, die die exakte Bestimmung von $J_{BM} - J_{CM}$ verhinderte.

¹⁵⁾ D. Doskocilova, J. Stokr und B. Schneider, Collect. czechoslov. chem. Commun. **33**, 4401 (1968).

Tab. 3. NMR-Parameter von 2-Jodbutan in Benzol^a

	86.4	66.5	36.0	10.7	5.0b	0.8c)
ν_A	-631.78 (1)	-633.30 (1)	-636.09 (2)	-639.20 (2)	-640.30 (4)	-641.19 (4)
ν_B	-552.56 (2)	-555.40 (2)	-560.61 (4)	-565.93 (8)	-567.10 (8)	—
ν_C	-564.09 (2)	-569.24 (3)	-578.45 (5)	-587.53 (8)	-589.90 (8)	—
ν_D	-318.30 (5)	-323.50 (5)	-332.70 (7)	-341.60 (10)	343.80 (20)	—
ν_E	-541.99 (5)	-545.53 (5)	-551.82 (5)	-557.99 (5)	-559.56 (5)	-560.46 (5)
$J_{1/2}(J_{AB} + J_{AC})$	7.23 (2)	7.21 (2)	7.23 (2)	7.21 (2)	—	—
J_{AD}	-0.21 (2)	-0.20 (2)	-0.20 (4)	—	—	—
J_{BC}	14.55 (1)	14.52 (2)	-14.50 (2)	-14.43 (3)	—	—
J_{BD}	7.98 (3)	8.14 (4)	8.18 (4)	8.04 (5)	—	—
J_{CD}	4.94 (2)	4.90 (2)	4.88 (2)	4.90 (3)	—	—
J_{DE}	6.82 (2)	6.85 (2)	6.82 (5)	6.82 (2)	6.82 (2)	6.85 (3)
$^{1}J(^{13}C\text{HE})$	127.86 (10)	127.93 (10)	128.08 (15)	—	—	—
$^{1}J(^{13}C\text{HA})$	126.44 (20)	126.36 (20)	126.38 (20)	—	—	—
$J(^{13}\text{C}\text{HE})$	4.40 (10)	4.40 (8)	—	—	—	—
$\Delta\chi$	-0.19	-0.21	-0.29	—	—	—
RMS	0.026	0.033	0.025	0.045	—	—
$C(\nu_B\nu_C)$	0.55	0.40	0.30	0.20	—	—

a) Alle Angaben in Hz; chemische Verschiebungen relativ zu Benzol als innerem Standard bei 100 MHz. Konzentrationen in mol-%. Genauigkeit ± 0.2 mol-%. Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern. Zur Bezeichnung der Protonen s. Abb. 1.

b) Nur 2 Linien des Methylen-Bereiches wurden zur Anpassung von ν_B und ν_C verwendet.
c) ν_B , ν_C und ν_D konnten nicht bestimmt werden, da in diesen Spektren-Bereichen kaum Absorbtionen beobachtet wurden.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen der Protonen von 2-Halogenbutanen^{a)}

		Cl	Br	J
ν_A	reine Fl. ^{b)} in Benzol ^{c)}	— 628.5 — 635.8	— 628.9 — 636.9	— 631.3 — 641.1
ν_B	reine Fl. ^{b)} in Benzol ^{c)}	— 560.6 — 571.2	— 549.7 — 564.2	— 550.9 — 568.3
ν_C	reine Fl. ^{b)} in Benzol ^{c)}	— 555.2 — 579.0	— 550.4 — 576.3	— 561.1 — 591.8
ν_D	reine Fl. ^{b)} in Benzol ^{c)}	— 337.3 — 357.6	— 325.8 — 350.8	— 315.2 — 345.7
ν_E	reine Fl. ^{b)} in Benzol ^{c)}	— 582.7 — 597.5	— 563.1 — 580.7	— 539.4 — 560.7

^{a)} Siehe Fußnote^{a)} zu Tab. 1.^{b)} Extrapoliert auf unverdünnte Flüssigkeit; ± 0.2 Hz.^{c)} Extrapoliert auf unendliche Verdünnung in Benzol; ± 0.2 Hz.

Die Werte für ν_X und J_{MX} sowie $J_{BX} + J_{CX}$ wurden dem Spektrum direkt entnommen. Die beiden Dublett-Linien von H_X waren nicht durch eine Fernkopplung zu H_B oder H_C aufgespalten. Die Halbwertsbreite der beiden Signale betrug etwa 0.35 ± 0.08 Hz und war damit etwas größer als die Linienbreite des TMS-Signals in derselben Probe, die etwa 0.18 – 0.25 Hz betrug. Man kann daher annehmen, daß die Differenz von 0.10 – 0.15 Hz eine obere Grenze für die Fernkopplung $J_{BX} + J_{CX}$ darstellt. Hingegen wird ein größerer Zahlenwert für die weitreichende Kopplungskonstante J_{AM} über vier Bindungen durch eine gut auflösbare Aufspaltung der zentralen Liniengruppe der Methylresonanz angezeigt (Abb. 6).

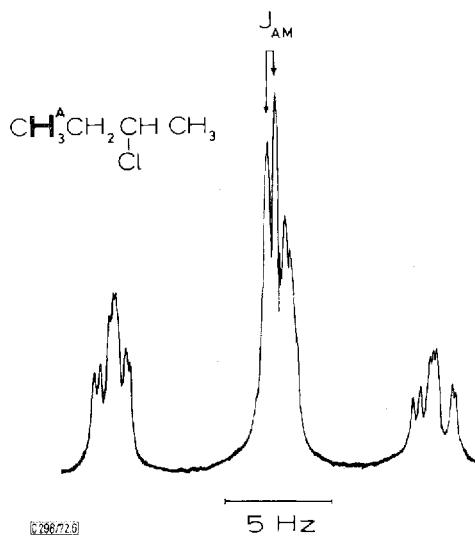


Abb. 6. NMR-Spektrum der Methyl-Protonen von 2-Chlorbutan (91.6 mol-% in Benzol) bei 100 MHz

^{13}CH -Kopplungskonstanten

Die ^{13}C -Satelliten der H_A - und H_X -Protonen wurden an den konzentrierten Lösungen beobachtet. Nicht immer konnten beide Satelliten-Spektren, d. h. die von der entsprechenden Resonanz des ^{12}C -Moleküls aus gesehen nach hohem und nach niedrigem Feld liegenden, gemessen werden, da oft ein Satellit unter Signalen des ^{12}C -Moleküls lag. Die Kopplungskonstanten $J(\text{CH}_\text{X})$ wurden aus der Differenz der

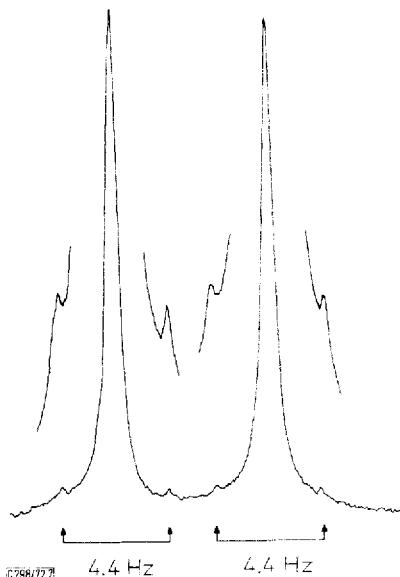


Abb. 7. NMR-Spektrum der Methyl-Protonen H_X von 2-Brombutan (80.7 mol-% in Benzol) bei 100 MHz unter hoher Verstärkung

Frequenzlagen der nach hohem und der nach niedrigem Feld hin liegenden Satelliten ermittelt. In der Mitte zwischen beiden liegt die Resonanzfrequenz ν_X des Moleküls $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{CH}_2^{12}\text{CH}(\text{Hal})^{13}\text{CH}_3$. Die Differenz $\Delta_\text{X} = \nu_\text{X}(\text{CH}_\text{X}) - \nu_\text{X}(\text{CH}_\text{A})$ ist die Isotopie-Verschiebung¹⁶⁾. Bei den Protonen H_X wurden für Δ_X Werte zwischen -0.17 und -0.27 Hz bei einem mittleren Fehler von ± 0.15 Hz ermittelt (Tab. 1 und 3). Bei H_A waren nur die nach hohem Feld hin liegenden Satelliten zu beobachten. Daher wurde ein Isotopie-Effekt von -0.20 Hz angenommen, um aus dem einen Satelliten und ν_A des ^{12}C -Moleküls die Kopplungskonstante $J(\text{CH}_\text{A})$ zu berechnen. Isotopie-Verschiebungen von der hier beobachteten Größe wurden auch bei Kohlenwasserstoffen^{17,18)}, bei 2-Halogenpropanen und bei 1-Halogenpentanen¹⁹⁾ erhalten.

In Abb. 7 ist der Bereich des H_X -Spektrums des 2-Brombutans bei hoher Verstärkung wiedergegeben. Es zeigen sich hier wie auch beim 2-Chlor- und 2-Jodbutan am Fuß der beiden Dublett-Linien schwache Signale, die weder dem Spektrum von H_B

16) H. Batiz-Hernandes und R. A. Bernheim, Progress NMR Spectroscopy 3, 63 (1967).

17) R. M. Lynden-Bell und N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 269, 385 (1962).

18) D. M. Graham und C. E. Holloway, Canad. J. Chem. 41, 2114 (1963).

19) G. Schrumpf und W. A. Klein, unveröffentlichte Ergebnisse.

und H_C noch Seitenbanden zugeordnet werden können. Durch wiederholte gaschromatographische Reinigung der Substanzen wurde ausgeschlossen, daß es sich um Absorptionen von Verunreinigungen handelt. Die beobachteten Signale sind die inneren ^{13}C -Satelliten der Protonen H_X . Ob die daraus ermittelten Kopplungskonstanten von 4.3 Hz–4.5 Hz geminalen, vicinalen oder weitreichenden Kopplungen entsprechen, konnte nicht festgestellt werden, da wir keine Vorzeichen-Bestimmung durchgeführt haben. Die Beträge dieser Parameter sind in den Tabellen 1–3 aufgeführt.

Diskussion

Chemische Verschiebungen

Die NMR-Spektren von 2-Chlor- und 2-Brombutan wurden bereits früher in erster Ordnung auf ihre chemische Verschiebungen hin analysiert²⁰⁾. Stellt man die Unterschiede des Lösungsmittels und der Konzentration in Rechnung, so stimmen die Ergebnisse mit den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen chemischen Verschiebungen befriedigend überein.

Früher war bereits gezeigt worden, daß die Abschirmung der Protonen von Alkyl-derivaten von der Elektronegativität der Substituenten und von ihrer Entfernung vom Substitutionszentrum abhängt^{21, 22)}. Eine Ausnahmestellung nehmen dabei die Halogene ein²³⁾. Die α -Protonen der Isopropylhalogenide verhalten sich umgekehrt wie die der Methyl-, Äthyl- und n-Propylhalogenide, die sich ihrerseits nur qualitativ dem allgemeinen Schema der Substituentenabhängigkeit einordnen. Aber auch die β -Protonen der Äthyl-, Isopropyl- und n-Propylhalogenide weisen die entgegengesetzte Abhängigkeit zwischen chemischer Verschiebung und Elektronegativität auf wie alle anderen Substituenten. Eine endgültige quantitative Deutung dieser Beobachtungen ist bisher noch nicht gegeben worden.

Die chemischen Verschiebungen der Protonen H_M und H_X der 2-Halogenbutane verhalten sich anomal wie die der Isopropylderivate. Die Daten der beiden diastereotopen Protonen H_B und H_C lassen keinen eindeutigen Gang mit der Elektronegativität erkennen, während die Protonen der zweiten Methylgruppe H_A mit steigender Substituenten-Elektronegativität normal entschirmt werden.

Den Einfluß einer Methylgruppe auf die chemischen Verschiebungen entfernter Protonen kann man durch einen Vergleich von entsprechenden Halogenderivaten verschiedener Alkane abschätzen. So ist die relative chemische Verschiebung $\Delta\nu_{MX}$ der 2-Halogenbutane um etwa 10–20 Hz geringer als der entsprechende Zahlenwert der Isopropylhalogenide²¹⁾. Auch die Differenz zwischen den Frequenzen ν_A und dem Mittelwert von ν_B und ν_C ist um etwa 5–10 Hz kleiner als der entsprechende Wert $\Delta\nu_{AB}$ von n-Halogenpropanen¹⁾.

Für eine Diskussion von quantitativen Substituenten-Effekten sind die absoluten Werte der chemischen Verschiebungen nicht ohne weiteres geeignet. Der auf unendliche Verdünnung in Benzol extrapolierte Wert schließt nämlich spezifische Wechsel-

²⁰⁾ I. c. 8) S. 75f.

²¹⁾ B. P. Dailey und J. N. Shoolery, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3977 (1955).

²²⁾ J. R. Cavanaugh und B. P. Dailey, J. chem. Physics **34**, 1099 (1961).

²³⁾ H. Spiesecke und W. G. Schneider, J. chem. Physics **35**, 722 (1961).

wirkungen der 2-Halogenbutane mit dem aromatischen Solvens ein. Auch die auf reine Substanz extrapolierten Daten sind nur bedingt verwendbar, weil die drei Halogenide als Lösungsmittel unterschiedliche Dielektrizitätskonstanten und Polarisierbarkeiten und damit ein unterschiedliches Reaktionsfeld besitzen^{24,25)}, das die chemischen Verschiebungen in verschiedenem Maße beeinflußt. Für eine detaillierte Interpretation der Unterschiede von chemischen Verschiebungen bei Monohalogenalkanen werden gegenwärtig die NMR-Spektren der niederen Alkylhalogenide in inerten Lösungsmitteln untersucht.

Die Zuordnung von chemischen Verschiebungen und den diastereotopen Protonen H_B und H_C

Bei den nicht-äquivalenten Methylen-Protonen H_B und H_C stellt sich die Frage nach der Zuordnung zwischen chemischen Verschiebungen und den einzelnen Protonen. Sie kann sowohl anhand der beobachteten Kopplungskonstanten als auch mit Hilfe des Lösungsmittel-Effektes eindeutig beantwortet werden. Da die beobachteten vicinalen Kopplungskonstanten J_{BM} und J_{CM} Mittelwerte der verschiedenen Rotationsisomeren sind, soll zunächst das Konformationsgleichgewicht der 2-Halogenbutane betrachtet werden.

Die Rotationsisomerie des 2-Chlor- und 2-Brombutans ist mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie im nahen und fernen Infrarot²⁶⁻³⁸⁾, anhand der Elektronenbeugungsmethode³⁹⁾ sowie durch Ultraschall-Absorption³⁴⁾ untersucht worden. Danach liegt in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen drei verschiedenen Rotameren vor, die sich durch den Interplanar-Winkel der beiden endständigen C—C-Bindungen voneinander unterscheiden und mit S_{HH} , S'_{HH} und S_{CH} bezeichnet werden^{40,28)}. Anhand der Temperatur-Abhängigkeit der C—Hal-Streck- und der C—C—C-Deformationsschwingung wurden die Energie-Unterschiede der drei Rotameren des 2-Chlor- und des 2-Brombutans bestimmt (Abb. 8). Die Elektronenbeugungsuntersuchung am 2-Chlorbutan führt im wesentlichen zu dem gleichen Ergebnis³⁹⁾. Die Messung der Ultraschall-Absorption ergibt abweichende Werte für die relativen Energien, aber die Autoren³⁴⁾ diskutieren die Gründe für die mangelnde Übereinstimmung mit den

24) A. D. Buckingham, Canad. J. Chem. **38**, 300 (1960).

25) A. D. Buckingham, T. Schaefer und W. G. Schneider, J. chem. Physics **32**, 1227 (1960).

26) K. Nakamura, J. chem. Soc. Japan **78**, 1164 (1957).

27) S. Mizushima und T. Shimanoushi, J. chem. Physics **26**, 970 (1957).

28) J. J. Shipman, V. L. Volt und S. Krim, Spectrochim. Acta **18**, 1603 (1962).

29) F. F. Bentley, N. T. McDewitt und A. Rozek, Spectrochim. Acta **20**, 105 (1964).

30) N. T. McDewitt, A. Rozek, F. F. Bentley und A. Davison, J. chem. Physics **42**, 1173 (1965).

31) L. P. Melikhova, Yu. A. Pentin und O. D. Ulyanova, Zh. Strukt. Khim. **4**, 535 (1963), C. A. **59**, 12306 g (1963).

32) A. I. Karelina, Yu. A. Pentin und O. D. Ulyanova, Zh. Fiz. Khim. **41**, 2681 (1967), C. A. **68**, 44367 h (1968).

33) C. G. Opaskar und S. Krimm, Spectrochim. Acta A **23**, 2261 (1967).

34) E. Wyn-Jones und W. J. Orville-Thomas, Trans. Faraday Soc. **64**, 2907 (1968).

35) G. Keresturi, O. D. Ulyanova und Yu. A. Pentin, Optics Spectroscopy **26**, 390 (1969).

36) H. Goetz und S. Domin, Z. analyt. Chem. **246**, 302 (1969).

37) O. D. Ulyanova und Yu. A. Pentin, Optics Spectroscopy **28**, 106 (1970).

38) A. V. R. Warrier und S. Krimm, J. chem. Physics **52**, 4316 (1970).

39) T. Ukaaji und R. A. Bonham, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3627 (1962).

40) S. Mizushima, T. Shimanoushi, K. Nakamura, M. Hayashi und S. Tsuchiya, J. chem. Physics **26**, 970 (1957).

Infrarot-Daten und geben den schwingungsspektroskopisch ermittelten Energiewerten den Vorzug. Diese führen zu relativen Konzentrationen bei Raumtemperatur von S_{HH} : S'_{HH} : S_{CH} wie 2.6: 1: 1.4 für 2-Chlorbutan und 2.6: 1: 1.2 für 2-Brombutan.

Wir betrachten nun nacheinander die Stellung der vicinalen Protonen in den drei Rotameren zueinander und schätzen anhand der Karplus-Beziehung⁴¹⁾ die Größe der Kopplungskonstanten ab und mitteln über die drei Konformeren. In der vorherrschenden Konformation S_{HH} liegen H und H_M gauche, H' und H_M dagegen antiperiplanar zueinander. In S_{CH} liegen zwar H antiperiplanar und H' gauche zu H_M , jedoch ist die Konzentration dieser Spezies nur

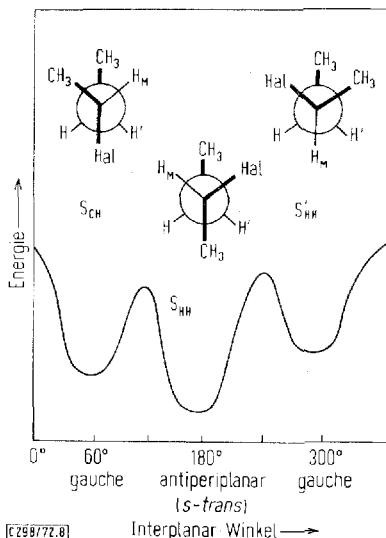


Abb. 8. Struktur der Rotameren und Variation der Energie mit dem Interplanar-Winkel bei 2-Halogenbutanen

knapp ein Drittel von S_{HH} . In S'_{HH} schließlich liegen H und H' beide gauche zu H_M . Benutzt man zur Mittelwertsbildung Kopplungskonstanten von 2 ± 1 Hz und 10 ± 2 Hz für gauche bzw. antiperiplanare Stellung der vicinalen Protonen, so erhält man ca. 8 ± 1.5 Hz für $J(H'H_M)$ und ca. 5 ± 1 Hz für $J(HH_M)$. Diese Werte stimmen mit den experimentellen Werten von J_{BM} und J_{CM} gut überein, und somit ist H_B mit dem Proton H' und H_C mit dem Proton H identisch.

Diese Zuordnung wird von der unterschiedlichen Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebungen in den 2-Halogenbutanen bestätigt. In allen drei Verbindungen ändern sich ν_C und ν_M am stärksten, ν_A aber am wenigsten. Dieser Befund lässt sich zwanglos erklären, wenn man die Theorie des von Aromaten induzierten Lösungsmittelleffektes auf jedes einzelne Konformere anwendet.

Nach einem vereinfachten Modell des Kollisionskomplexes zwischen einem polaren gelösten Molekül und einem aromatischen Lösungsmittel-Molekül bevorzugt das Solvens die

⁴¹⁾ L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 280ff., 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1969.

Gegend des positiven Dipol-Endes des gelösten Moleküls⁴²⁻⁴⁴. Zahlreiche experimentelle Daten weisen darauf hin, daß sich die sechszählige Symmetrie-Achse des Benzol-Moleküls kolinear zum lokalen Dipol-Vektor des gelösten Moleküls einstellt⁴⁵. Die genaue Geometrie des Kollisionskomplexes ist für unser qualitatives Argument nicht sehr wichtig. In monosubstituierten Aliphaten fällt der Dipol-Vektor des Moleküls ungefähr mit dem der C—Hal-Bindung zusammen. So wird das aromatische Solvens vorzugsweise die dem Halogenatom abgewandte Seite des Moleküls beeinflussen. Man betrachtet nun bei jedem einzelnen der drei Konformeren der 2-Halogenbutane, welche Protonen auf jener Seite liegen und ob sich das Solvens-Molekül diesen Protonen ohne sterische Hinderung nähern kann. Im vorherrschenden Rotameren S_{HH} liegen H_C und H_M auf der dem Halogenatom abgewandten Seite (Abb. 9). Beim Konformeren S_{CH} ist diese Seite durch eine Methylgruppe teilweise blockiert, so daß im wesentlichen nur H_M in die Nähe der Aromaten-Ebene zu liegen kommt. Bei S'_{HH} schließlich sind sowohl H_B als auch H_C dem Solvens-Molekül in etwa gleicher Weise zugewandt. Insgesamt erwartet man daher die größten Lösungsmittelleffekte auf die chemischen Verschiebungen von H_C und H_M , was von den experimentellen Daten völlig bestätigt wird.

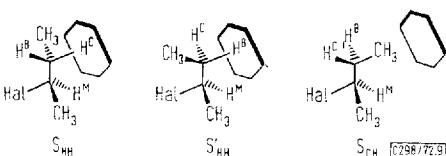


Abb. 9. Geometrie von Benzol und den drei Konformeren der 2-Halogenbutane im Kollisionskomplex

Kopplungskonstanten

Ebenso wie bei den chemischen Verschiebungen bestimmt der induktive Effekt die Größe von Kopplungskonstanten. Dies haben Messungen an Äthylderivaten gezeigt, bei denen mit steigender Elektronegativität des Substituenten der Wert der vicinalen Kopplungskonstante abnimmt⁴⁶. Die geminale Kopplungskonstante bei Methyl-derivaten wird algebraisch größer mit steigender Substituenten-Elektronegativität^{47,48}. Die Größe und oft auch das Vorzeichen des Effektes wird von der relativen Orientierung von Substituent und den betrachteten Protonen bestimmt. Wenn man wie hier einen Satz von Kopplungskonstanten verschiedener 2-Butylhalogenide auf seine Abhängigkeit von der Substituenten-Elektronegativität hin analysieren will, muß man mit einer Konzentrationsabhängigkeit der Daten rechnen. Wie die Tabellen 1-3 aber zeigen, verändern sich die Kopplungskonstanten der 2-Halogenbutane praktisch nicht oder doch nur sehr geringfügig mit der Konzentration in Benzol. Zur Diskussion der Unterschiede zwischen den drei Molekülen werden wir den „besten“ Satz von

⁴²⁾ G. J. Kornínek und W. G. Schneider, Canad. J. Chem. **35**, 1157 (1957).

⁴³⁾ P. Laszlo und P. von Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1171 (1964).

⁴⁴⁾ J. Ronayne und D. H. Williams, Chem. Commun. **1966**, 712; J. chem. Soc. [London] C **1967**, 2642.

⁴⁵⁾ T. Ledaal, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1683.

⁴⁶⁾ R. E. Glick und A. A. Bothner-By, J. chem. Physics **25**, 362 (1956).

⁴⁷⁾ Ein einfacher Zusammenhang zwischen der Elektronegativität und der geminalen Kopplungskonstante von Methylhalogeniden besteht nicht. So liegt der Wert für Methyl-fluorid (-9.6 Hz) zwischen dem des Methyljodids (-9.2 Hz) und dem des Methyl-bromids (-10.2 Hz)¹³⁾.

⁴⁸⁾ H. J. Bernstein und N. Sheppard, J. chem. Physics **37**, 3012 (1962).

HH-Kopplungskonstanten verwenden, d. h. den Datensatz, dem das beste experimentelle Spektrum zugrunde liegt, der einem ausgeprägten A_3BCMX_3 -Spinsystem entspricht und der die geringsten Standard-Abweichungen der Kopplungsparameter besitzt (Tab. 5).

Tab. 5. HH-Kopplungskonstanten von 2-Halogenbutanen^{a)}

	Cl (91.6 mol-%)	Br (33.8 mol-%)	J (36.0 mol-%)
$\frac{1}{2}(J_{AB} + J_{AC})$	7.33 (1)	7.29 (2)	7.23 (2)
J_{BC}	-14.11 (2)	-14.35 (2)	-14.50 (2)
J_{BM}	7.91 (3)	8.01 (4)	8.18 (4)
J_{CM}	4.87 (3)	4.84 (4)	4.88 (2)
J_{MX}	6.54 (2)	6.67 (2)	6.82 (2)
J_{AM}	-0.26 (2)	-0.28 (2)	-0.20 (4)
$ J_{BX} + J_{CX} $	0.15 (5)	0.15 (5)	0.15 (5)

a) Alle Angaben in Hz; Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern. Wie im Text liegt der Benennung der Protonen die X-Näherung zugrunde; dabei werden die beiden Protonen H_D und H_E (Abb. 1) zu H_M und H_X .

Geminale Kopplungskonstanten

Der Einfluß der β -Substitution auf geminale Kopplungskonstanten ist noch nicht systematisch an einfachen Alkylderivaten untersucht worden. In der Reihe der 2-Halogenbutane nimmt die geminale Kopplungskonstante J_{BC} mit der Elektronegativität des Halogenatoms algebraisch zu. Bei diesen Molekülen muß mit einem Einfluß der Substituenten-Orientierung, d. h. der Konformation auf die beobachteten Daten gerechnet werden.

Nach einer Molekül-Orbital-Formulierung von *Pople* und *Bothner-By*⁴⁹⁾ spielt bei β -Substitution die Orientierung des Substituenten am nachbarständigen Kohlenstoffatom eine wesentliche Rolle dabei, in welcher Richtung sich die geminale Kopplungskonstante in einer tetraedrischen CH_2 -Gruppe verschiebt. Danach wird sie positiver, wenn ein Elektronen-Akzeptor so orientiert ist, wie Abb. 10a zeigt, da dann Elektronen aus dem symmetrischen bindenden Orbital des Methylen-Fragmentes abgezogen werden. In der Stellung der Abb. 10b hingegen wird durch den Entzug von Elektronen aus dem antisymmetrischen bindenden Orbital die Kopplungskonstante negativer. Dies konnte auch experimentell belegt werden⁴¹⁾.

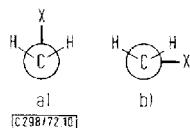


Abb. 10a und 10b. Stellung eines β -Substituenten relativ zu einer Methylen-Gruppe

Wenn man die beim Methan⁵⁰⁾ und beim Cyclohexan⁵¹⁾ beobachteten J_{gem} von -12.4 Hz und -12.6 Hz bzw. -13.05 Hz zugrunde legt, so deutet die Verschiebung

49) *J. A. Pople* und *A. A. Bothner-By*, *J. chem. Physics* **42**, 1339 (1965).

50) *M. Karplus*, *D. H. Anderson*, *T. C. Farrar* und *H. S. Gutowsky*, *J. chem. Physics* **27**, 597 (1957).

51) *N. Muller* und *P. J. Schultz*, *J. physic. Chem.* **68**, 2026 (1964); *E. W. Garbisch jr.* und *M. G. Griffith*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6543 (1968).

von J_{gem} bei allen 2-Halogenbutanen darauf hin, daß der Substituent vorwiegend wie in Abb. 10b orientiert sein muß. Dieser Schluß steht mit dem Vorherrschen der Konformation S_{HH} völlig im Einklang^{52, 26-40}.

Da die elektronegativen Halogensubstituenten die geminale Kopplung J_{BC} im Vergleich zu der bei Kohlenwasserstoffen zu negativeren Zahlenwerten hin verschieben, verwundert es zunächst, daß nicht das elektronegative Cl-Atom die stärkste, sondern vielmehr die geringste Verschiebung bewirkt, wogegen das J-Atom zur negativsten Kopplung führt.

Die Verschiebung des Konformationsgleichgewichtes zugunsten der Form S_{CH} beim 2-Brom- und 2-Jodbutan ist nicht für die beobachtete Anomalie verantwortlich, weil dadurch nach der Theorie von Pople und Bothner-By die Kopplung J_{BC} — zusätzlich zur geringeren Elektronegativität — noch positiver werden sollte. Wesentlich plausibler ist eine Aufweitung des Diederwinkels $C^4-C^3-C^2-\text{Hal}$ in der Konformation S_{HH} und damit eine vom 2-Chlorbutan zum 2-Jodbutan zunehmende Annäherung an die relative Orientierung zwischen Substituent und CH_2 -Fragment von Abb. 10b. Dadurch wirkt sich die die Kopplungskonstante algebraisch erniedrigende Elektronegativitäteinfluß beim 2-Jodbutan optimal aus. Diese Annahme wird auch von den Zahlenwerten der vicinalen Kopplungskonstante voll unterstützt. Schließlich ist der größere Raumbedarf des voluminösen Jodsubstituenten mit einer Aufweitung des Diederwinkels gut vereinbar.

Vicinale Kopplungskonstanten

Die Änderungen der verschiedenen vicinalen Kopplungskonstanten der 2-Halogenbutane sind unterschiedlich und hängen von der Entfernung des koppelnden $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ -Fragmentes vom Substituenten ab. Die vicinalen Kopplungskonstanten J_{BM} , J_{CM} und J_{MX} sind dabei nicht gleichwertig, da allein J_{MX} nicht von der Konformation des Moleküls um die zentrale $\text{C}-\text{C}$ -Bindung abhängt, während J_{BM} und J_{CM} sowohl von der Konzentration der drei Rotameren als auch von ihrem Diederwinkel abhängen. Wie in Äthylderivaten^{46, 53)} und Isopropyl-Verbindungen^{2, 54)} steigt J_{MX} mit sinkender Elektronegativität des Substituenten⁵⁵⁾.

Der Zahlenwert von J_{BM} nimmt vom 2-Chlor- zum 2-Jodbutan um etwa den gleichen Betrag zu wie J_{MX} . Hingegen bleibt J_{CM} innerhalb der Fehlergrenze bei allen drei Verbindungen praktisch konstant. Dieser letzte Befund ist zunächst unerwartet, denn J_{CM} stellt im wesentlichen die vicinale gauche-Kopplung in S_{HH} dar. In dieser Konformation liegen das Halogenatom und H_C antiperiplanar, und man erwartet einen maximalen Einfluß des Halogen-Atoms auf die Größe der Kopplung J_{CM} ^{56, 57)}.

⁵²⁾ Zwar würde man auch bei gleicher Population der drei Rotameren negativeren Zahlenwerte von J_{gem} als beim unsubstituierten Molekül erwarten, aber die Veränderungen wären kleiner, wie ein Vergleich von Methan mit $J_{\text{gem}} = -12.4$ Hz⁵⁰⁾ und 1,1,1-Trichloräthan mit $J_{\text{gem}} = -13.0$ Hz¹¹⁾ zeigt.

⁵³⁾ S. Ebersole, S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. physic. Chem. **68**, 3430 (1964).

⁵⁴⁾ J. Ranft, Ann. Physik **10**, 1 (1962).

⁵⁵⁾ Der Unterschied zwischen J_{MX} der 2-Halogenbutane und der entsprechenden Kopplung bei den Isopropylhalogeniden²⁾ liegt außerhalb der Fehlergrenze.

⁵⁶⁾ D. H. Williams und N. S. Bhacca, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2742 (1964).

⁵⁷⁾ H. Booth, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 411.

Die Konstanz von J_{CM} kann nicht daher röhren, daß S'_{HH} zunehmend am Konformationsgleichgewicht beteiligt ist, denn das Rotamere S'_{HH} sollte wegen des größeren Raumbedarfs des Brom- und Jod-Atoms im Vergleich zum Chlor-Atom sogar destabilisiert werden⁵⁸⁾.

Die Erklärung für die Unveränderlichkeit von J_{CM} , die schon beim unerwarteten Gang der geminalen Kopplungskonstante angeführt wurde, liegt in der mit der Größe des Halogen-Atoms zunehmenden Abweichung des Diederwinkels $C^4-C^3-C^2$ -Hal vom idealen gauche-Winkel von 60° in S_{HH} . Diese Winkeländerung wirkt sich auf die antiperiplanar-Kopplung J_{BM} weniger stark aus als auf die gauche-Kopplung J_{CM} , da die Steigung der \cos^2 -Funktion, die nach Karplus den funktionalen Zusammenhang zwischen Interplanar-Winkel und vicinaler Kopplungskonstante beschreibt, in der Nähe von 180° (*s-trans*) wesentlich kleiner ist als in der Nähe von 60° . Diese Verringerung der gauche-Kopplung in S_{HH} gleicht den Anstieg der Kopplungskonstante aus, den man aufgrund der geringeren Elektronegativität des Brom- bzw. Jod-Atoms erwartet hätte.

Die vicinale Kopplungskonstante zur zweiten Methylgruppe J_{AB} und J_{AC} hängt ebenfalls von der Natur des Halogenatoms ab, jedoch in entgegengesetztem Sinne wie bei den Kopplungen zu H_M . Die gesamte Variation der mittleren Kopplungskonstante⁵⁹⁾ $1/2 (J_{AB} + J_{AC})$ mit der Elektronegativität ist geringer als die von J_{MX} und der von *n*-Propylhalogeniden sehr ähnlich.

Die Ergebnisse für die vicinalen Kopplungskonstanten bestätigen, daß, wie früher bereits einmal vorgeschlagen⁶¹⁾, die vicinale Kopplung J_n allgemein sinkt, wenn elektronegative Substituenten eine ungerade Zahl n von Bindungen vom koppelnden $H-C-C-H$ -Fragment entfernt sind wie bei J_{BM} , J_{CM} und J_{MX} , und daß ein Anstieg von J_n erfolgt, wenn eine gerade Zahl von Bindungen dazwischen liegt wie bei J_{AB} und J_{AC} . Auch die vicinalen Kopplungskonstanten des 2-Butanols⁶⁰⁾ unterstützen diese Vorstellung.

Weitreichende Kopplungskonstanten

Die beiden weitreichenden Kopplungskonstanten J_{AM} und J_{BX} bzw. J_{CX} sind verschieden. Es ist schwierig, diese Unterschiede zu interpretieren. Untersuchungen der Kopplungen zwischen geminalen Methylgruppen von tertiären Halogenbutanen führen zu Werten zwischen 0.3 und 0.4 Hz⁶²⁾. Der geringe beobachtete Wert von J_{BX} bzw. J_{CX} von maximal 0.15 Hz bei allen drei 2-Halogenbutanen läßt sich verstehen, wenn man das Fehlen eines allplanaren Kopplungsweges vom W-Typ⁹⁾ im vorherrschenden Konformeren S_{HH} betrachtet. Dieses Argument gilt aber auch für die relative Orientierung von H_A und H_M , zwischen denen

⁵⁸⁾ In Analogie zu den experimentell ermittelten Energien der Konformationen des 2-Chlorbutans und des 2-Brombutans³⁴⁾ haben wir hier vorausgesetzt, daß die relativen Energien der Rotations-Isomeren des 2-Jodbutans diesen ähnlich sind.

⁵⁹⁾ Grundsätzlich könnten die beiden Werte von J_{AB} und J_{AC} voneinander verschieden sein. So beobachtet man beim 2-Butanol eine Differenz von 0.54 Hz⁶⁰⁾. Diese Vorstellung wurde anhand der experimentellen Spektren geprüft, indem beim numerischen Anpassungsverfahren beide Parameter unabhängig voneinander verfeinert wurden. Die berechneten Unterschiede sind mit höchsten 0.047 Hz bei starker Korrelation vernachlässigbar.

⁶⁰⁾ L. M. Jackman und N. S. Bowman, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5565 (1966).

⁶¹⁾ A. D. Cohen und T. Schaefer, Molecular Physics **10**, 209 (1966).

⁶²⁾ D. J. Sardella, J. molecular Spectroscopy **31**, 70 (1969).

man eine mittlere Kopplungskonstante von -0.25 Hz beobachtet. Wahrscheinlich ist hier ein weiterer Einfluß wirksam, der mit dem unterschiedlichen Substitutionstyp der beiden $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ -Fragmente zusammenhängt.

^{13}CH -Kopplungskonstanten

Die Kopplungskonstanten J ($^{13}\text{CH}_x$) zwischen direkt gebundenen Atomen der drei 2-Halogenbutane sind sehr ähnlich (vgl. Tab. 1-3). Sie stimmen mit den entsprechenden Werten überein, die für Äthyljodid⁶³⁾ und für die Isopropylhalogenide²⁾ erhalten wurden. Die Werte von J ($^{13}\text{CH}_A$) sind etwas größer als die 125 Hz, die für Äthan beobachtet wurden^{17,18)}. Der Unterschied zu den Kopplungskonstanten J ($^{13}\text{CH}_x$) von etwa 1 Hz spiegelt den geringeren Substituenteneinfluß auf die entferntere Methylgruppe wider.

Die weiterhin beobachteten Kopplungskonstanten von 4.4 Hz zwischen H_x und einem ^{13}C -Atom könnten dem Betrage nach sowohl die geminale J (^{13}CCH) als auch die vicinale J ($^{13}\text{CCCH}$) sein. So wurde für Äthan ein Wert von -4.5 Hz bis -4.8 ¹⁷⁾ und bei Mono- und Dihalogenäthanen Werte zwischen -5.0 und -3.4 Hz ermittelt^{63,64)}. Das negative Vorzeichen konnte auch theoretisch belegt werden^{65,66)}. Vicinale Kopplungskonstanten J ($^{13}\text{CCCH}$) in aliphatischen Verbindungen liegen ebenfalls zwischen 4 und 6 Hz. So betragen sie bei Neopentyl-chlorid, -bromid und -jodid 5.63, 5.84 bzw. 5.88 Hz⁶⁷⁾. Dort, wo das Vorzeichen bestimmt wurde, war es positiv^{68,69)}. Eine Vorzeichenbestimmung dieser Kopplungskonstante bei 2-Halogenpropanen und 2-Halogenbutanen soll demnächst versucht werden.

Alle chemischen Verschiebungen sowie die geminalen und vicinalen Kopplungskonstanten von 2-Halogenbutanen hängen von der Natur des Substituenten ab. Um die Reichweite des Substituenteneinflusses zu bestimmen, müssen daher Moleküle mit längeren Kohlenstoff-Ketten untersucht werden. Dazu werden gegenwärtig die NMR-Spektren von primären n-Butyl- und n-Pentyl-Derivaten analysiert. Über die Ergebnisse soll demnächst berichtet werden.

Zu Aussagen über den Mechanismus, nach dem sich der induktive Effekt entlang einer Kette von gesättigten Kohlenstoff-Atomen fortpflanzt, benötigt man die Elektronendichten an möglichst vielen Stellen des Moleküls. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten hängen aber nicht in einfacher Weise mit dieser Elektronenverteilung zusammen. Schon bei kleinen Molekülen macht ihre quantenmechanische Berechnung größte Schwierigkeiten^{70,71)}. Daher sollen künftig vereinfachende theoretische Methoden gesucht werden, mit deren Hilfe die hier gesammelten NMR-Daten auf die Ladungsverteilung in monosubstituierten Alkanen hin analysiert werden können.

⁶³⁾ E. Dreeskamp und H. Sackmann, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M] **34**, 261 (1962).

⁶⁴⁾ E. Sackmann und H. Dreeskamp, Spectrochim. Acta **21**, 2005 (1965).

⁶⁵⁾ R. C. Fahey, G. C. Graham und R. L. Piccioni, J. Amer. chem. Soc. **88**, 193 (1966).

⁶⁶⁾ J. Ranft, Ann. Physik **8**, 322 (1961).

⁶⁷⁾ G. J. Karabatsos und C. E. Orzech, J. Amer. chem. Soc. **87**, 560 (1965).

⁶⁸⁾ H. Dreeskamp, E. Sackmann und G. Stegmeier, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 860 (1963).

⁶⁹⁾ F. G. Weigert und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2967 (1967).

⁷⁰⁾ D. W. Davies, The theory of the electric and magnetic properties of molecules, S. 174, John Wiley and Sons, London 1967.

⁷¹⁾ D. E. O'Reilly, Progress NMR Spectroscopy **2**, 1 (1967).

Der Autor dankt Herrn Professor Dr. *W. Lüttke* für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Dr. *C. W. Haigh*, Swansea, sei für die Überlassung einer Kopie des Programmes LAME und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit gedankt. Die numerischen Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung, Göttingen, durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die 2-Halogenbutane wurden nach Standard-Verfahren⁷²⁾ aus *sec*-Butanol dargestellt. Das Chlorid und Bromid wurden gaschromatographisch, das Jodid destillativ gereinigt. Die Abwesenheit überzähliger Linien im NMR-Spektrum genügte als Kriterium der Reinheit. Als Lösungsmittel wurde spektroskopisch reines Benzol verwendet. Alle Verbindungen wurden entgast und unter eine Atmosphäre von gereinigtem Argon aufbewahrt. 2-Halogenbutan und Benzol wurden direkt in das mit Argon gespülte Meßrörchen eingewogen und die Meßlösung mit etwa 0.2% Tetramethylsilan versetzt.

Die Spektren wurden mit einem Varian HA-100-Spektrometer im Frequenz-Sweep-Verfahren aufgenommen. Das Spektrometer wurde auf Benzol als innerem Standard gelockt. Zur Erzielung eines stabilen Referenzsignals mußten die Meßlösungen mindestens etwa 10 mol-% Benzol enthalten. Die Frequenzen der zur numerischen Anpassung verwendeten Linien wurden je zweimal in beiden Sweep-Richtungen unter Verwendung eines elektronischen Zählers gemessen. Die Einzelmessungen waren innerhalb von weniger als 0.03 Hz reproduzierbar.

⁷²⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben Weyl), 4. Aufl., Bd. V/3,4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.