

^{13}C -NMR-SPEKTREN VON SUBSTITUIERTEN NORBORNYLALKOHOLEN

Hans-Jörg Schneider

Chemisches Institut der Universität Tübingen, D 74 Tübingen

Wolfgang Bremser

Varian GmbH, D 61 Darmstadt

(Received in Germany 24 October 1970; received in UK for publication 23 November 1970)

Die ^{13}C -NMR-Resonanzfrequenzen von 17 verschiedenen Norbornylalkoholen wurden mit Hilfe folgender Argumente zugeordnet: a) Symmetriebetrachtungen, b) Multiplizität im "off-resonance"-entkoppelten Spektrum¹⁾, c) spezifische Deuterierung, wobei sich die Intensität des betreffenden ^{13}C -Signals stark verringert, d) Anwendung der aus anderen Verbindungen²⁾³⁾ bekannten Signalverschiebungen infolge Substitution in α -, β - oder γ -Stellung, e) systematische Unterschiede zwischen endo/exo-Paaren, f) Vergleiche von Kohlenstoffatomen mit weitgehend gleicher Umgebung in verschiedenen Verbindungen, deren Resonanzfrequenzen sich entsprechend wenig unterscheiden.

Wie bei cyclischen und kettenförmigen Kohlenwasserstoffen²⁾³⁾ bewirkt auch beim starren Bicycloheptansystem die Einführung von Substituenten in α -, β - oder γ -Stellung eine charakteristische Tieffeldverschiebung. So erhält man für eine Hydroxylgruppe Substituentenverschiebungen in α -Position von -42 bis -45 ppm, in β -Position von -6 bis -12 ppm. Für Methylgruppen schwanken die Werte in α -Stellung zwischen -2 und -5 ppm, in β -Position zwischen -5 und -8 ppm. Die Größe der Inkremente zeigt eine charakteristische Abhängigkeit vom Substitutionsgrad des beobachteten ^{13}C und von der Orientierung der Substituenten. Da die Inkremente sich weitgehend additiv verhalten,, können die chemischen Verschiebungen verschiedener C-Atome in den untersuchten Verbindungen berechnet werden. Die Übereinstimmung mit den gemessenen

Werten ist meist besser als $\pm 0,5$ ppm.

γ -Substituenten ergeben bei Cyclohexanderivaten durch sterische 1.3-diaxiale Wechselwirkung eine Verschiebung nach hohem Feld (+5,4 ppm für Methyl-²⁾ und +6,8 ppm für Hydroxygruppen³⁾). Die Inkremente für die entsprechende Wirkung eines endo-Substituenten am C₂ auf die Resonanzfrequenz von C₆ in den Norbornanverbindungen betragen dagegen 9 ppm für die Hydroxylgruppe, jedoch nur etwa 1 ppm für eine Methylgruppe. Bei Einführung einer zweiten Methylgruppe in 2-exo-Stellung erhöht sich der γ -Effekt der endo-Methylgruppe auf 6 ppm. Die relativ kleine Hydroxylgruppe bewirkt sogar in der exo-Stellung eine Verschiebung um +5 ppm, was ebenso wie der größere Effekt der endo-OH- im Vergleich zur endo-CH₃-Gruppe gegen eine Erklärung des γ -Effektes als reine van der Waals-Abstoßung spricht. Nach Grant und Cheney⁴⁾ hängt der γ -Effekt unmittelbar von der auf die C _{γ} -H _{γ} -Bindung ausgeübten Kraft und damit vom Abstand H _{γ} -H und vom Winkel C _{γ} -H _{γ} -H ab. Abschätzungen nach der entsprechenden Gleichung⁴⁾ mit Hilfe von Dreiding-Modellen ergeben für den Einfluß einer endo-2-CH₃-Gruppe auf die Larmorfrequenz von C₆ ungefähr +3 bis +6 ppm und für eine syn-7-CH₃-Gruppe auf die Frequenz von C₂ bzw. C₃ ungefähr 1,2 ppm (gefunden 1 bis 3 ppm); die Unsicherheit in der Rechnung ist u.a. durch die verschiedenen möglichen Konformationen der CH₃-Gruppe bedingt.

γ -OH-Effekte lassen sich wegen der Unsicherheit über die sterische Wirkungsweise einer OH-Gruppe schlecht berechnen. Eine grobe Abschätzung ergibt jedoch für die endo-2-OH/C₆-Wechselwirkung eine Hochfeldverschiebung, für die syn-7-OH/C₂-Wechselwirkung dagegen nur einen sehr geringen Betrag. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß beim 7-Norborneol die Resonanzfrequenzen aller Methylengruppen gleich sind. Erst die Einführung der raumbeanspruchenden Trimethylsilylgruppe führt zu einer Hochfeldverschiebung um +0,3 ppm.

Bei Verbindungen vom Typ 2 - 16 ist die räumliche Wechselwirkung zwischen endo-2-Substituenten und dem gegenüberliegenden endo-6-Wasserstoffatom stets größer als die zwischen exo-2-Substituenten und dem syn-7-Wasserstoff. Der an Modellen erkennbare Unterschied der Abstände zeigt sich auch in der verschiedenen chemischen Reaktivität und den ¹H-NMR-Spektren von solchen Iso-

¹³C-NMR-Verschiebungen von substituierten Norbornylalkoholen.

Bei den Isomeren bezieht sich jeweils die erste Nummer auf die endo-, die zweite auf die exo-Verbindung; die Formeln zeigen die exo-Verbindung. Me-Signale sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

1		7 1 4	2,3 5,6
2		1 3 7 4	5 6
3			
4		1 4	2,3 5,6
5		1 3	5 6
6		4 1	5 6
7		3 7	5 6
8		1 4	5 6
9		3 6 7	5 6
10		1 4	5 6
11		3 7	5 6
12		1 4	5 6
13		1 4 7 6	5 6
14		1 4	5 6
15		1 4 7 3	5 6
16		1 4	5 6
17		1 7 4	5 6
18		1 7 4	5 6
		110 120 140 150 160 170 [ppm]	δ_{CS_2}

meren⁵⁾. Entsprechend ist bei 2 - 16 der Unterschied der $^{13}\text{C}_6$ -Verschiebung zwischen endo/exo-Isomeren größer als der $^{13}\text{C}_7$ -Unterschied und invers dazu. Die exo/endo-Differenz bei den $^{13}\text{C}_2$ -Signalen könnte wie bei Cyclohexanderivaten²⁾ mit Hilfe einer Beanspruchung der endo-2-OH-Bindung durch das gegenüberliegende endo-6-H erklärt werden. Dagegen spricht jedoch die Beobachtung, daß endo-2-CH₃ weniger wirksam ist (vgl. z.B. 5/6 mit 2/3). Auch sollte die C₂-Verschiebung bei 18 höher liegen als bei 17, da hier die rein sterische Wirkung der syn-7-CH₃-Gruppe die des endo-6-H übertreffen muß.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß ^{13}C -Verschiebungen offenbar empfindlich gegen sterische Beanspruchung der $^{13}\text{C-H}$ -, aber weniger der $^{13}\text{C-C}$ -Bindungen sind. In Übereinstimmung damit steht, daß die ^{13}C -Verschiebungen im Norbornangerüst sich nicht wesentlich von denen in spannungsfreien Systemen unterscheiden⁶⁾.

Literaturverzeichnis

- 1) E.Wenkert, A.O.Clouse, D.W.Cochran und D.Doddrell, J.Amer.chem.Soc. 91, 6879 (1969).
- 2) D.M.Grant und E.G.Paul, J.Amer.chem.Soc. 86, 2984 (1964);
D.K.Dalling und D.M.Grant, ibid. 89, 6612 (1967).
- 3) J.D.Roberts, F.J.Weigert, J.I.Kroschwitz und H.-J.Reich, J.Amer.chem. Soc. 92, 1338 (1970) und dort zit. Lit.
- 4) D.M.Grant und B.V.Cheney, J.Amer.chem.Soc. 89, 5315 (1967).
- 5) H.-J.Schneider, N.C.Franklin und W.Hückel, Liebigs Ann.Chem., im Druck.
- 6) E.Lippmaa und T.Pehk, Kemian Teollisuus 24, 1001 (1967).