

¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen an funktionell substituierten Alkanen

VON G. ENGELHARDT

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu
Berlin, Berlin-Adlershof

UND E. LIPPMAN, T. PEHK

Institut für Kybernetik der Estnischen Akademie der Wissenschaften, Tallinn, UdSSR

Inhaltsübersicht

Für die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen einer größeren Zahl von C-1-substituierten Alkanen C_nH_{2n+1}X (n = 1–8, X = COOH, OH, Cl, Br, J) sowie in 2-, 3- oder 4-Stellung monosubstituierten Octanen C₈H₁₇X (X = OH, Cl, Br) wird ein additives Inkrementensystem angegeben, das es gestattet, die experimentellen Werte mit guter Genauigkeit vor auszuberechnen. Mit Hilfe dieses Systems, das prinzipiell auf beliebige Gruppen substituierter Alkane erweitert werden kann, wurden insgesamt 358 Verschiebungswerte berechnet, die Abweichung vom experimentellen Wert beträgt in etwa 80% der Fälle weniger als 1 ppm. Die Bedeutung eines solchen Inkrementensystems für die Anwendung der ¹³C-NMR-Spektroskopie für die Kohlenwasserstoffanalytik und mögliche Aussagen über die Struktur der untersuchten Verbindungen werden diskutiert.

Einleitung

Die beachtliche Verbesserung der NMR-spektroskopischen Meßtechnik in den letzten Jahren ermöglicht es, in steigendem Maße neben der ¹H-NMR- auch die NMR-Spektroskopie schwererer Kerne zur Lösung physiko-chemischer und analytischer Probleme heranzuziehen. Eine besonders wichtige Rolle spielt dabei die hoch auflösende NMR-Spektroskopie am Kohlenstoffisotop ¹³C, da mit Hilfe dieser Methode unmittelbare Aussagen über das Kohlenstoffgerüst organischer Verbindungen erhalten werden können. Einer weiten Verbreitung und allgemeinen Anwendung der ¹³C-NMR-Spektroskopie stand bisher insbesondere die relativ geringe Nachweisempfindlichkeit entgegen, die durch die geringe natürliche Häufigkeit des ¹³C-Isotops (1,108%), verbunden mit einer im Vergleich zum ¹H-Kern stark verminderten relativen Empfindlichkeit (1,6 · 10⁻²), bedingt ist. Durch die in der letzten Zeit erzielten Fortschritte in der Erhöhung der Grundempfindlichkeit der NMR-Spektrometer sowie der Anwendung spezieller Techniken (¹³C-{¹H}-Entkopplung, Spektrenakkumulation u.a.) kann die ¹³C-NMR-Spektroskopie heute routinemäßig eingesetzt werden und hat einen außergewöhnlichen Aufschwung erfahren.

Für die weitere Anwendung der Methode erscheint es wesentlich, systematische Untersuchungen bestimmter Verbindungsgruppen durchzuführen und daraus abzuleiten, welche Faktoren die ^{13}C -NMR-Parameter bestimmen und welche Aussagen sich aus diesen ergeben können. Besonderes Interesse beanspruchen dabei die ^{13}C -chemischen Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$, die sich im Vergleich zu denen des ^1H -Kerns über einen um den Faktor 30–40 größeren ppm-Bereich erstrecken und i. a. sehr empfindlich auf Änderungen der Molekülstruktur ansprechen (s. z. B. [1–5]). Es liegt deshalb nahe, ^{13}C -NMR-Untersuchungen sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Charakterisierung von verschiedenen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen heranzuziehen, als auch für die Lösung von Problemen der Molekülstruktur und Bindungseigenschaften derartiger Substanzklassen einzusetzen. Das Bedürfnis nach einer in dieser Richtung aussagekräftigen Meßmethode ist umso dringender, als gerade für gesättigte Kohlenwasserstoffe die bisher im wesentlichen gebrauchten Verfahren (IR/RAMAN- bzw. ^1H -NMR-Spektroskopie) nur bedingt zu befriedigenden Ergebnissen führen.

In der vorliegenden Arbeit werden die ^{13}C -chemischen Verschiebungen einer größeren Zahl von monosubstituierten linearen und verzweigten Alkanen untersucht, um festzustellen, in welcher Weise die $\delta(^{13}\text{C})$ der einzelnen C-Atome des Alkylgrundgerüsts von Art und Stellung des Substituenten sowie von der Kettenlänge und dem Verzweigungsgrad des zugrundeliegenden unsubstituierten Alkans abhängig sind. Es ergibt sich, daß die Substituenteneffekte auf $\delta(^{13}\text{C})$ durch für Art und Stellung der eingeführten Gruppen X spezifische Parameter charakterisiert werden können, die sich in einem einheitlichen Inkrementensystem zusammenfassen lassen. Die Möglichkeit der Verwendung von additiven Inkrementen zur Berechnung von ^{13}C -chemischen Verschiebungen wurde an anderen Verbindungsgruppen bereits früher beobachtet, so z. B. von GRANT und PAUL [3] für unsubstituierte Alkane, von SAVITSKY und Mitarb. [2, 6, 7] für einfache Alkane, Alkene und Polyene sowie Allyl- und Benzylderivaten, von LIPPMAN und Mitarb., [8] für α , β -ungesättigte Carbonsäuren und in jüngster Zeit von ROBERTS und Mitarb. [9] für aliphatische Alkohole. Das im folgenden diskutierte Inkrementensystem stellt praktisch eine Erweiterung des von GRANT und PAUL [3] verwandten Verfahrens auf substituierte lineare und verzweigte Alkane dar und sollte über die hier behandelten Substituenten COOH , OH , Cl , Br und J hinaus allgemein anwendbar sein, wenn die entsprechenden Meßwerte zur Ableitung der Substituenteninkremente anderer Gruppen zur Verfügung stehen.

Berechnung der ^{13}C -chemischen Verschiebungen aus Inkrementen

Von GRANT und PAUL [3] wurde eine lineare Beziehung aufgestellt, die es gestattet, mit Hilfe fester additiver Parameter die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von unsubstituierten Alkanen mit einer Standardabweichung von $\pm 0,3$ ppm vorherzuberechnen. Dabei wird von folgender Gleichung ausgegangen:

$$\delta_k(^{13}\text{C}) = B + \sum_l A_l n_{kl} \quad (1)$$

in der B eine Konstante bedeutet, die der chemischen Verschiebung von Methan gleichgesetzt werden kann; n_{kl} ist die Zahl der C-Atome in der Stellung l relativ zum betrachteten C-Atom k und A_l sind additive Parameter des Beitrags zur

chemischen Verschiebung von C_k durch die übrigen C-Atome des Kohlenstoffgrundgerüsts in 1-Stellung zum Atom C_k . Zur Indizierung der Inkremente gilt dabei $l = 2$ für das zu C_k α -ständige C-Atom, $l = 3$ für β -Stellung, $l = 4$ für γ -Stellung usw. Für die A_l ergeben sich aus einer größeren Zahl von beobachteten Verschiebungen folgende Werte:

$$\begin{aligned} A_2 &= -9,12 \text{ ppm} & A_3 &= -9,38 \text{ ppm} \\ A_4 &= +2,53 \text{ ppm} & A_5 &= -0,37 \text{ ppm} \\ A_6 &= -0,17 \text{ ppm}. \end{aligned}$$

Da der Meßfehler für $\delta(^{13}\text{C})$ bei den vorliegenden Messungen etwa $\pm 0,3$ ppm beträgt, kann der Einfluß von A_6 vernachlässigt werden. Für die Berechnung der ^{13}C -Verschiebungen von substituierten Alkanen muß Gl. (1) um einen zusätzlichen Parameter erweitert werden, der den Einfluß des Substituenten X berücksichtigt. Es zeigt sich, daß dies durch ein weiteres additives Glied S_l^X geschehen kann:

$$\delta_k(^{13}\text{C}) = B + \sum_l A_l n_{kl} + S_l^X. \quad (2)$$

Die Parameter S_l^X lassen sich aus dem Mittelwert der Differenzen zwischen den gemessenen ^{13}C -chemischen Verschiebungen der entsprechenden C-Atome in den unsubstituierten Alkanen $C_n H_{2n+2}$ und den monosubstituierten Verbindungen $C_n H_{2n+1} X$ für verschiedene n berechnen.

Der hier eingeschlagene Weg, bei dem vom unsubstituierten Alkan gleicher C-Atomzahl $C_n H_{2n+2}$ ausgegangen wird, erscheint für die praktische Anwendung des Inkrementsystems günstiger, als die früher vorgeschlagene [5] und neuerdings zur Berechnung der ^{13}C -Verschiebungen von aliphatischen Alkoholen [9] verwendete Methode des Vergleiches mit der analogen Methylverbindung $C_{n+1} H_{2n+4}$. Besonders trifft dies für verzweigte und nicht α -substituierte Alkane zu, bei denen die zugrunde liegenden Methylverbindungen häufig nicht leicht zugänglich sind und die Berechnung der Verschiebungen nach GRANT und PAUL auch bei Berücksichtigung der Korrekturglieder für tertiäre und quartäre C-Atome mit relativ großen Fehlern behaftet ist. Auch für theoretische Betrachtungen über den Substituenteneffekt erscheint der Vergleich mit den Alkanen gleichen Kohlenstoffgrundgerüsts sinnvoller.

Die Substituenteninkremente S_l^X wurden zunächst für zwei Gruppen von substituierten Alkanen bestimmt, einmal für die in 1-Stellung monosubstituierten

Tabelle 1

 Substituenteninkremente S_l^X (ppm)

	COOH	OH		Cl		Br		J
		a)	b)	a)	b)	a)	b)	
S_1^X	-20,3	-48,4	-43,4	-31,0	-32,8	-19,9	-24,7	+6,5
S_2^X	-2,1	-9,4	-8,0	-10,3	-9,3	-10,4	-10,4	-11,1
S_3^X	+2,5	+6,4	+4,2	+4,8	+3,4	+3,4	+2,1	+1,2
S_4^X	-0,2	+0,4	0	+0,4	+0,4	+0,4	+0,7	+0,4

 a) für $1\text{-XC}_n\text{H}_{2n+1}$ b) für $m\text{-XC}_8\text{H}_{17}$ ($m = 2, 3, 4$)

Tabelle 2

Gemessene (exp) und berechnete (ber) ^{13}C -chemische Verschiebungen von 1-substituierten linearen Alkanen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$

		C ¹		C ¹	C ²		C ¹	C ²	C ³
CH_3			C_2H_5			C_3H_7			
H	exp. ^{a)}	194,8	H	exp. ^{a)}	186,8	H	exp. ^{b)}	177,1	177,1
	ber.	194,8		ber.	185,7		ber.	176,4	176,4
	Δ	0		Δ	-1,1		Δ	-0,7	-0,7
COOH	exp. ^{c)}	174,2	COOH	exp. ^{d)}	166,1	COOH	exp. ^{d)}	157,1	174,6
	ber.	174,5		ber.	165,4		ber.	156,1	174,5
	Δ	+0,3		Δ	-0,7		Δ	-1,0	-0,1
OH	exp. ^{c)}	144,5	OH	exp. ^{f)}	136,8	OH	exp. ^{e)}	129,1	167,0
	ber.	146,4		ber.	137,5		ber.	128,0	167,2
	Δ	+1,9		Δ	+0,7		Δ	-1,1	+0,2
Cl	exp. ^{a)}	168,8	Cl	exp. ^{a)}	154,3	Cl	exp. ^{e)}	146,1	166,5
	ber.	163,8		ber.	154,7		ber.	145,4	166,3
	Δ	-5,0		Δ	+0,4		Δ	-0,7	-0,2
Br	exp. ^{a)}	184,3	Br	exp. ^{a)}	165,2	Br	exp.	157,2	166,1
	ber.	174,9		ber.	165,8		ber.	156,5	166,2
	Δ	-9,4		Δ	+0,6		Δ	-0,7	+0,1
J	exp. ^{a)}	216,0	J	exp. ^{a)}	191,7	J	ber.	182,9	165,5
	ber.	201,3		ber.	192,2				177,6
	Δ	-14,7		Δ	+0,5				

		C ¹	C ²	C ³	C ⁴		C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵
C_4H_9						C_5H_{11}					
H	exp. ^{b)}	179,5	167,7	167,7	179,5	H	exp. ^{b)}	179,0	170,1	158,2	170,1
	ber.	178,9	167,3	167,3	178,9		ber.	178,5	169,8	158,0	169,8
	Δ	-0,6	-0,4	-0,4	-0,6		Δ	-0,5	-0,3	-0,2	-0,3
COOH	exp. ^{d)}	159,1	165,8	170,2	179,3	COOH	exp. ^{d)}	159,2	168,5	161,1	170,0
	ber.	158,6	165,2	169,8	178,7		ber.	158,2	167,7	160,5	169,6
	Δ	-0,5	-0,6	-0,4	-0,6		Δ	-1,0	-0,8	-0,6	-0,4
OH	exp. ^{e)}	131,1	158,1	173,7	179,0	OH	exp. ^{e)}	130,8	160,7	164,6	170,1
	ber.	130,5	157,9	173,7	179,3		ber.	130,1	160,4	164,4	170,2
	Δ	-0,6	-0,2	0	+0,3		Δ	-0,7	-0,3	-0,2	+0,1
Cl	exp. ^{e)}	148,2	157,1	171,7	178,7	Cl	exp. ^{e)}	147,8	159,7	162,9	169,9
	ber.	147,9	157,0	172,7	179,3		ber.	147,5	159,5	162,8	170,2
	Δ	-0,3	-0,1	+1,0	+0,6		Δ	-0,3	-0,2	-0,1	+0,3
Br	exp. ^{e)}	159,7	157,6	171,1	179,4	Br	exp.	159,4	159,7	162,0	170,5
	ber.	159,0	156,9	170,7	179,3		ber.	158,6	159,4	161,4	170,2
	Δ	-0,7	-0,7	-0,4	-0,1		Δ	-0,8	-0,3	-0,6	-0,3
J	exp. ^{e)}	185,7	156,6	168,5	178,9	J	exp.	185,4	158,8	159,4	170,2
	ber.	185,4	156,2	168,5	179,3		ber.	185,0	158,7	159,2	170,2
	Δ	-0,3	-0,4	0	+0,4		Δ	-0,4	-0,1	-0,2	0

Tabelle 2 (Fortsetzung)

		C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶
C₆H₁₃							
H	exp. ^{b)}	178,8	169,8	160,7	160,7	169,8	178,8
	ber.	178,3	169,4	160,5	160,4	169,4	178,3
	Δ	-0,5	-0,4	-0,2	-0,3	-0,4	-0,5
COOH	exp. ^{d)}	158,6	167,7	163,2	160,0	169,5	178,3
	ber.	158,0	167,3	163,0	160,2	169,4	178,3
	Δ	-0,6	-0,4	-0,2	+0,2	-0,1	0
OH	exp. ^{e)}	131,5	161,3	167,7	161,9	171,1	179,6
	ber.	129,9	160,0	166,9	160,8	169,4	178,3
	Δ	-1,6	-1,3	-0,8	-1,1	-1,7	-1,3
Cl	exp. ^{e)}	148,5	160,2	166,1	162,0	170,2	179,1
	ber.	147,3	159,1	165,3	160,8	169,4	178,3
	Δ	-1,2	-1,1	-0,8	-1,2	-0,8	-0,8
Br	exp.	159,4	159,3	164,3	161,2	169,7	178,5
	ber.	158,4	159,0	163,9	160,8	169,4	178,3
	Δ	-1,0	-0,3	-0,4	-0,4	-0,3	-0,2
J	exp.	185,7	158,5	161,8	161,4	169,6	178,0
	ber.	184,8	158,3	161,7	160,8	169,4	178,3
	Δ	-0,9	-0,2	-0,1	-0,6	-0,2	+0,3

		C ¹	C ³	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷
C₇H₁₅								
H	exp. ^{b)}	178,8	169,7	160,3	163,2	160,3	169,7	178,8
	ber.	178,3	169,2	160,1	162,9	160,1	169,2	178,3
	Δ	-0,5	-0,5	-0,2	-0,3	-0,2	-0,5	-0,5
COOH	ber.	158,0	167,1	162,6	162,7	160,1	169,2	178,3
OH	exp. ^{e)}	131,5	160,3	167,3	163,9	160,7	170,6	179,2
	ber.	129,9	159,8	166,5	163,3	160,1	169,2	178,3
	Δ	-1,6	-0,5	-0,8	-0,6	-0,6	-1,4	-0,9
Cl	exp. ^{e)}	148,4	159,8	165,7	163,8	160,6	169,8	178,9
	ber.	147,3	158,9	164,9	162,3	160,1	169,2	178,3
	Δ	-1,1	-0,9	-0,8	-1,5	-0,5	-0,6	-0,6
Br	exp.	159,4	159,4	164,1	163,9	160,6	169,7	178,5
	ber.	158,4	158,8	163,5	163,3	160,1	169,2	178,3
	Δ	-1,0	-0,6	-0,6	-0,6	-0,5	-0,5	-0,2
J	exp.	186,2	158,8	161,9	164,2	160,7	169,8	178,3
	ber.	184,8	158,1	161,3	163,3	160,1	169,2	178,3
	Δ	-1,4	-0,7	-0,6	-0,9	-0,6	-0,6	0

Tabelle 2 (Fortsetzung)

		C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸
C₈H₁₇									
H	exp.	178,8	169,8	160,4	162,9	162,9	160,4	169,8	178,8
	ber.	178,3	169,2	159,9	162,5	162,6	159,8	169,2	178,3
	Δ	-0,5	-0,6	-0,5	-0,4	-0,3	-0,6	-0,6	-0,5
COOH	ber.	158,0	167,1	162,4	162,3	162,6	159,8	169,2	178,3
OH	exp.	131,1	160,2	166,8	163,1	163,1	160,8	170,1	178,6
	ber.	129,9	159,8	166,3	162,9	162,6	159,8	169,2	178,3
	Δ	-1,2	-0,4	-0,5	-0,2	-0,5	-1,0	-0,9	-0,3
Cl	exp.	148,3	159,6	165,5	163,3	163,3	160,6	169,8	178,6
	ber.	147,3	158,9	164,7	162,9	162,6	159,8	169,2	178,3
	Δ	-1,0	-0,7	-0,8	-0,4	-0,7	-0,8	-0,6	-0,3
Br	exp.	159,3	159,3	163,9	163,4	163,0	160,3	169,5	178,6
	ber.	158,4	158,8	163,3	162,9	162,6	159,8	169,2	178,3
	Δ	-0,9	-0,5	-0,6	-0,5	-0,4	-0,5	-0,3	-0,3
J	exp.	186,2	158,7	161,7	163,7	163,2	160,6	169,6	178,3
	ber.	184,8	158,1	161,1	162,9	162,6	159,8	169,2	178,3
	Δ	-1,4	-0,6	-0,6	-0,8	-0,6	-0,8	-0,4	0

a) SPIESECKE und SCHNEIDER [14].

b) GRANT und PAUL [3].

c) STOTHERS und LAUTERBUR [15].

d) LIPPMAA und PEHK [4].

e) LIPPMAA und PEHK [5].

f) SAVITSKY und NAMIKAWA [7].

ten linearen Alkane $1\text{-XC}_n\text{H}_{2n+1}$ für $n = 2-8$ mit $X = \text{COOH}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$, zum anderen für lineare, monosubstituierte Octane $m\text{-XC}_8\text{H}_{17}$, bei denen der Substituent $X = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}$ in 2-, 3- bzw. 4-Stellung angeordnet war. Zur Auswertung wurden sowohl bereits publizierte ^{13}C -Verschiebungen aus der Literatur [3, 4, 5, 7, 14, 15] als auch neue eigene Messungen herangezogen. Die Berechnung ergab, daß besonders für S_1^X deutliche Unterschiede zwischen beiden Verbindungsgruppen auftreten. In Tab. 1 sind die erhaltenen Substituentenparameter S_1^X für beide Systeme zusammengestellt¹⁾. In den Tab. 2 und 3 sind die mit diesen Parametern nach Gl. (2) berechneten ^{13}C -chemischen Verschiebungen δ_{ber} den experimentellen Werten δ_{exp} gegenübergestellt und die jeweilige Abweichung $\Delta = \delta_{\text{ber}} - \delta_{\text{exp}}$ angegeben. Sieht man von den Methylhalogeniden CH_3Cl , CH_3Br und CH_3J ab, kann die Übereinstimmung als sehr gut bezeichnet werden. Von 262 berechneten Verschiebungen liegt der Fehler bei 107 unterhalb 0,5 ppm, bei 118

¹⁾ Für die Substituenten $X = \text{Cl}, \text{Br}$ und J wurden die CH_3X -Verbindungen zur Mittelwertbildung nicht mit einbezogen, da sich in diesen Fällen große Unterschiede zu den Verbindungen mit $n > 1$ ergeben.

zwischen 0,5 und 1 ppm und nur 37 Werte zeigen einen Fehler über 1 ppm. Letztere betreffen in den meisten Fällen die Verschiebungen der X-substituierten C-Atome, die sich von den übrigen deutlich unterscheiden, so daß für Fragen der Spektrenzuordnung der Fehler nicht ins Gewicht fällt.

Tabelle 3

Gemessene (exp) und berechnete (ber) ^{13}C -chemische Verschiebungen von 2-, 3- bzw. 4-substituierten linearen Octanen $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{X}$

		C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸
2-OH	exp.	169,5	125,5	153,3	166,6	163,0	160,6	169,9	178,8
	ber.	170,3	125,8	152,3	166,7	162,6	159,8	169,2	178,3
	Δ	+0,8	+0,3	-1,0	+0,1	-0,4	-0,8	-0,7	-0,5
2-Cl	exp.	167,3	134,9	152,1	165,8	163,6	160,7	169,9	178,6
	ber.	169,0	136,4	151,0	165,9	163,0	159,8	169,2	178,3
	Δ	+1,7	+1,5	-1,1	+0,1	-0,6	-0,9	-0,7	-0,3
2-Br	exp.	166,1	142,4	151,4	164,8	163,8	160,8	170,0	178,6
	ber.	167,9	144,5	149,9	164,6	163,3	159,8	169,2	178,3
	Δ	+1,8	+2,1	-1,5	-0,2	-0,5	-1,0	-0,8	-0,3
3-OH	exp.	182,8	162,4	120,0	155,6	167,0	160,3	170,0	178,4
	ber.	182,5	161,2	116,9	154,5	166,8	159,8	169,2	178,3
	Δ	-0,3	-1,2	-3,1	-1,1	-0,2	-0,5	-0,8	-0,1
3-Cl	exp.	181,8	160,9	127,7	154,2	166,2	160,9	170,0	178,7
	ber.	181,7	159,9	127,5	152,2	166,0	160,2	169,2	178,3
	Δ	-0,1	-1,0	-0,2	-2,0	-0,2	-0,7	-0,8	-0,4
3-Br	exp.	180,5	160,3	133,2	153,6	165,0	161,1	170,0	178,5
	ber.	180,4	158,8	135,6	152,1	164,5	160,5	169,2	178,3
	Δ	-0,1	-1,5	+2,4	-1,5	-0,5	-0,6	-0,8	-0,2
4-OH	exp.	178,7	173,6	152,8	121,8	155,3	164,5	170,2	178,7
	ber.	178,3	173,4	152,3	119,1	154,6	164,0	169,2	178,3
	Δ	-0,4	-0,2	-0,5	-2,7	-0,7	-0,5	-1,0	-0,4
4-Cl	exp.	179,2	172,9	151,8	129,9	154,2	163,9	170,2	178,7
	ber.	178,7	172,6	151,0	129,7	153,3	163,2	169,6	178,3
	Δ	-0,5	-0,3	-0,8	-0,2	-0,9	-0,7	-0,6	-0,4
4-Br	ber.	179,0	171,3	149,9	137,8	152,2	161,9	169,9	178,3

Kurz vor Fertigstellung der vorliegenden Arbeit erschien die bereits erwähnte Veröffentlichung von ROBERTS und Mitarb. [9], in der die ^{13}C -chemischen Verschiebungen einer größeren Zahl von aliphatischen Alkoholen angegeben werden. Soweit diese Verbindungen auch von uns vermessen waren, wird in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung der experimentellen Verschiebungswerte festgestellt. Zur Prüfung der allgemeinen Anwendbarkeit der Gl.(2) und der für die OH-Gruppe berechneten Substituenteninkremente S_i^{OH} sind in Tab. 4 die

Tabelle 4

Gemessene (exp) [9] und berechnete (ber) ^{13}C -chemische Verschiebungen von linearen 2-, 3- und 4-Alkanolen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$

	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷
2-Propanol exp.	167,4	129,1	167,4				
ber.	168,3	133,2	168,3				
Δ	+0,9	+4,1	+0,9				
2-Butanol exp.	169,9	123,8	160,5	182,6			
ber.	170,8	123,8	159,2	183,1			
Δ	+0,9	0	-0,7	+0,5			
2-Pentanol exp.	169,2	125,5	150,9	173,4	178,5		
ber.	170,5	126,3	149,8	174,0	178,5		
Δ	+1,3	+0,8	-1,1	+0,6	0		
2-Hexanol exp.	169,2	125,3	153,3	164,2	169,6	178,6	
ber.	170,3	126,1	152,3	164,6	169,5	178,3	
Δ	+1,1	+0,8	-1,0	+0,4	-0,1	-0,3	
2-Heptanol exp.	169,2	125,3	153,0	166,7	160,2	169,6	178,6
ber.	170,3	125,9	152,1	167,2	160,1	169,3	178,3
Δ	+1,1	+0,6	-0,9	+0,5	-0,1	-0,3	-0,3
3-Pentanol exp.	182,7	162,8	118,7	162,8	182,7		
ber.	182,8	161,7	114,4	161,7	182,8		
Δ	+0,1	-1,1	-4,3	-1,1	+0,1		
3-Hexanol exp.	182,6	162,2	120,2	153,1	173,1	178,5	
ber.	182,6	161,5	116,9	152,3	173,8	178,3	
Δ	0	-0,7	-3,3	-0,8	+0,7	-0,2	
3-Heptanol exp.	182,5	162,8	119,9	155,6	164,3	169,5	178,5
ber.	182,8	161,3	116,7	154,9	164,4	169,3	178,5
Δ	+0,3	-1,5	-3,2	-0,7	+0,1	-0,2	0
4-Heptanol exp.	178,4	173,4	152,5	121,9	152,5	173,4	178,4
ber.	178,3	173,6	152,1	119,5	152,1	173,6	178,4
Δ	-0,1	+0,2	-0,4	-2,4	-0,4	+0,2	0

experimentellen Verschiebungen nach ROBERTS und die berechneten Werte für in 2-, 3- und 4-Stellung substituierte lineare Alkohole zusammengestellt; das gleiche gibt Tab. 5 für einige verzweigte Verbindungen wieder. I. a. sind die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten etwas größer als in den Verbindungsgruppen der Tab. 2 und 3, doch wird insgesamt eine befriedigende Übereinstimmung festgestellt. Es sei bemerkt, daß insbesondere bei den verzweigten Alkylverbindungen die Hauptfehlerquelle in der Berechnung der Verschiebungen für die unsubstituierten Alkane nach Gl. (1) liegt. Es erscheint deshalb zweckmäßig, zur Vorausberechnung chemischer Verschiebungen von substituierten Alkanen, wenn möglich, von den experimentellen Werten der reinen Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ auszugehen.

Tabelle 5

Gemessene (exp) [9] und berechnete (ber) ^{13}C -chemische Verschiebungen von verzweigten Alkanolen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$

		C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵
2-Methyl- 1-propanol	exp.	123,6	161,7	173,6		
	ber.	123,5	162,7	173,2		
	Δ	-0,1	+1,0	-0,4		
2-Methyl- 2-propanol	exp.	161,2	124,1	161,2		
	ber.	158,9	128,5	158,9		
	Δ	-2,3	+4,4	-2,3		
2,2-Dimethyl 1-propanol	exp.	119,9	159,9	166,2		
	ber.	114,1	163,9	161,8		
	Δ	-5,8	+4,0	-4,4		
2-Methyl- 1-butanol	exp.	125,6	155,0	166,6	181,4	
	ber.	126,1	154,8	165,7	181,4	
	Δ	+0,5	-0,2	-0,9	0	
3-Methyl- 1-butanol	exp.	132,3	150,7	167,7	170,0	
	ber.	138,0	153,5	167,0	169,5	
	Δ	+5,7	+2,8	-0,7	-0,5	
3-Methyl- 2-butanol	exp.	172,8	120,5	157,4	174,4	
	ber.	173,4	118,1	154,8	173,8	
	Δ	+0,6	-2,4	-2,6	-0,6	
2-Methyl- 2-butanol	exp.	163,9	122,2	156,0	184,0	
	ber.	161,5	119,4	153,5	185,7	
	Δ	-2,4	-2,8	-2,5	+1,7	
4-Methyl- 2-pentanol	exp.	168,5	127,3	143,6	167,7	169,7
	ber.	170,1	128,8	144,1	169,5	169,1
	Δ	+1,6	+1,5	+0,5	+1,8	-0,6
3,3-Dimethyl- 1-butanol	exp.	133,6	146,1	162,8	162,7	
	ber.	140,5	147,6	161,5	160,1	
	Δ	+6,9	+1,5	-1,3	-2,6	
2,3-Dimethyl- 2-butanol	exp.	166,2	120,3	153,7	175,0	
	ber.	164,0	117,0	152,4	176,3	
	Δ	-2,2	-3,3	-1,3	+1,3	
3,3-Dimethyl- 2-butanol	exp.	174,6	117,7	157,5	167,0	
	ber.	175,9	112,2	149,3	164,4	
	Δ	+1,3	-5,5	-8,2	-2,6	
2,3,3-Tri- methyl- 2-butanol	exp.	167,1	118,4	155,0	166,9	
	ber.	166,5	107,6	146,0	166,9	
	Δ	-0,6	-10,8	-9,0	0	

Diskussion

Wie die in den Tab. 2–5 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, ist es mit Hilfe des auf Gl. (2) beruhenden Inkrementsystems mit guter Genauigkeit möglich, ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen unsubstituierter und substituierter Alkane verschiedener Struktur vorauszuberechnen. Mit Hilfe dieser Verschiebungswerte kann auch für unbekannte Verbindungen bzw. Substanzgemische eine zuverlässige Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren durchgeführt werden. Damit ist es zugleich möglich, die ^{13}C -NMR-Spektroskopie als nützliches Hilfsmittel für Probleme der qualitativen und in Verbindung mit der Integration der Signalfächen (bzw. der Signalmaximalamplituden bei gleicher Halbwertsbreite) auch der quantitativen Analytik reiner und funktioneller Kohlenwasserstoffe einzusetzen. Für andere als die behandelten Substituenten können die Substituentenparameter S_i^X aus experimentell gemessenen Verschiebungen einiger weniger linearer X-substituierter Alkane durch Differenzbildung zur unsubstituierten Stammverbindung abgeleitet werden, wofür sich Butyl-, Amyl- oder Hexylverbindungen am besten eignen.

Über die bereits erwähnten Anwendungen von Inkrementsystemen ^{13}C -chemischer Verschiebungen für mehr praktische Zwecke hinaus, sind die erhaltenen Ergebnisse auch für theoretische Betrachtungen der ^{13}C -Verschiebungen sowie der elektronischen und geometrischen Struktur substituierter Alkane von Interesse. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll jedoch auf dieses Problem nicht näher eingegangen werden; es sei lediglich auf einige Folgerungen hingewiesen, die sich aus den berechneten S_i^X -Werten ergeben:

1. Die Änderung von S_1^X in der Reihe $X = \text{OH} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{J}$ läuft parallel mit der abnehmenden induktiven Wirkung dieser Gruppen auf das substituierte C-Atom. Jedoch zeigt die Tatsache, daß für S_1^J ein positiver Wert auftritt und S_2^X in der o. g. Reihenfolge negativer wird, daß nicht nur induktive Polarisierungseffekte der Substituenten für $\delta(^{13}\text{C})$ von Bedeutung sein können.

2. Nach Ergebnissen von GRANT und Mitarb. [10, 11] müssen über die induktiven Effekte hinaus sterische und Delokalisierungseffekte betrachtet werden, die beide eine deutliche Abhängigkeit von der speziellen Konformation des betrachteten C-Atoms zeigen sollten. Die gute Übereinstimmung, die mit einheitlichen Substituentenparametern gefunden wurde, läßt jedoch erkennen, daß evtl. vorhandene Konformationsunterschiede für die Carbonsäuren, Alkohole und Halogenide mit verschiedener Zahl und Anordnung der C-Atome jeweils näherungsweise konstant bleiben.

3. Die beobachtete Änderung von S_2^X nach negativeren Werten in der Reihe $\text{COOH} - \text{OH} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{J}$ kann in Analogie zu den Ergebnissen von CHEENEY und GRANT [10] zumindest z. T. auf elektronische Effekte durch die steigende sterische Belastung des C^1 -Atoms zurückgeführt werden.

4. Das durchgängige Auftreten von positiven Werten für S_3^X zeigt die Wirksamkeit des bereits mehrfach beobachteten [3, 4, 9] γ -Effekts, der von YONEZAWA und Mitarb. [12] auf die höhere Abschirmung des γ -C-Atoms in der gauche-Konformation gegenüber der cis-Form zurückgeführt wird.

5. Die deutlichen Unterschiede in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen der einzelnen C-Atome des gesättigten Kohlenstoffgerüsts weisen darauf hin, daß

auch im σ -Bindungsgerüst der substituierten Alkane Elektronendelokalisierungseffekte von Bedeutung sind, die einen Beitrag zur paramagnetischen Verschiebung leisten [4].

Experimentelles

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden an den reinen Flüssigkeiten²⁾ mit einem Universal-NMR-Spektrometer [13] bei 15,1 MHz Grundfrequenz unter Anwendung des time-sharing-Verfahrens (Pulsfrequenz 5 kHz), Frequenz-sweep und ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanz aufgenommen. Die ^1H -Resonanzfrequenz ν_2 wurde dabei monochromatisch eingestrahlt, bei größeren Unterschieden in den ^1H -chemischen Verschiebungen wurde ν_2 2–3 mal geändert, um eine optimale Entkopplung zu erreichen. Durch die Anwendung der Doppelresonanztechnik fallen alle durch ^{13}C - ^1H -Spin-Spin-Kopplung bedingten Multipletts zu Singulett zusammen, so daß für jedes unterschiedliche C-Atom nur eine Resonanzlinie beobachtet wird. Durch die Wirksamkeit des KERN-OVERHAUSER-Effekts tritt dabei eine weitere Intensitätserhöhung um den Faktor 2–3 auf. Die Spektren wurden unter low-passage-Bedingungen (Sweep-Geschwindigkeit 30 Hz/sec) in Absorptionsform beobachtet. Zur Verwendung gelangten Probenröhrchen von 15 mm Durchmesser, die Probentemperatur bei der Messung lag auf Grund der dielektrischen Verluste in der Probe bei etwa 50 °C. Als Standard wurde CS_2 verwendet, dessen Signallage jeweils vor und nach der Messung der untersuchten Substanz an einer gesonderten Probe vermessen wurde. Die der Arbeit von GRANT und PAUL [3] entnommenen, auf C_6H_6 bezogenen Verschiebungen der unsubstituierten Alkane wurden nach $\delta_{\text{CS}_2} = \delta_{\text{C}_6\text{H}_6} + 64,0$ auf CS_2 -Standard umgerechnet³⁾. Positive δ -Werte bedeuten Verschiebung nach höherem Magnetfeld.

Literaturverzeichnis

- [1] R. A. FRIEDEL u. H. L. RETCOFSKY, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1300 (1963).
- [2] B. SAVITSKY u. K. NAMIKAWA, J. physic. Chem. **68**, 1956 (1964).
- [3] D. M. GRANT u. E. G. PAUL, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2984 (1964).
- [4] E. LIPPMAA u. T. PEHK, Kemian Teollisuus (Helsinki) **24**, 1001 (1967).
- [5] E. LIPPMAA u. T. PEHK, Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keem. Geol. (Tallinn) **17**, 210 (1968).
- [6] G. B. SAVITSKY, R. M. PEARSON u. K. NAMIKAWA, J. physic. Chem. **69**, 1425 (1965).
- [7] G. B. SAVITSKY u. K. NAMIKAWA, J. physic. Chem. **67**, 2340 (1963).
- [8] E. LIPPMAA, T. PEHK, K. ANDERSSON u. C. RAPPE, Org. Magn. Res. **2**, 109 (1970).
- [9] J. D. ROBERTS, F. J. WEIGERT, J. I. KROSCWITZ u. H. J. REICH, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1338 (1970).
- [10] V. CHEENEY u. D. M. GRANT, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5319 (1967).
- [11] W. M. LITCHMAN u. D. M. GRANT, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1400 (1968).
- [12] T. YONEZEWA, I. MORISHIMA u. H. KATO, Bull. chem. Soc. Japan **39**, 1398 (1966).

²⁾ Für die Überlassung der Substanzen sei Frau Prof. Dr. FRUWERT von der Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig vielmals gedankt.

³⁾ Der Vergleich eigener Messungen mit denen nach GRANT und PAUL zeigt in guter Übereinstimmung mit [9], daß die Differenz von 64 ppm zwischen δCS_2 und $\delta \text{C}_6\text{H}_6$ bei der Umrechnung zu besseren Resultaten führt als der früher [4, 5] verwendete Wert von 65 ppm

- [13] E. LIPPMAA, T. PEHK u. J. PAST, Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Füüs.-Matem. (Tallinn) **16**, 345 (1967).
- [14] H. SPIESECKE u. W. G. SCHNEIDER, J. chem. Physics **35**, 722 (1961).
- [15] J. B. STOTHERS u. P. C. LAUTERBUR, Canad. J. Chem. **42**, 1563 (1964).

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1970.

Angenommen am 13. November 1970.

Anschrift der Verfasser:

Dr. G. ENGELHARDT, Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Bereich physikalische Methoden der analytischen Chemie, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5;
Dr. E. LIPPMAA und Dr. T. PEHK, Institut für Kybernetik der Estnischen Akademie der Wissenschaften, Est. SSR, Tallinn.