^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Methoxy-substituierten Äthylenen

^1H and ^{13}C NMR Spectra of Methoxy-substituted Ethylenes

M. HERBERHOLD, G. O. WIEDERSATZ und C. G. KREITER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **31b**, 35–38 [1976]; eingegangen am 10. Juli 1975)

Methoxy-ethylenes, ^1H NMR, ^{13}C NMR

The charge distribution in the methoxy-substituted olefins of the series ethylene, methyl vinyl ether, 1,1-dimethoxyethylene, *cis*- and *trans*-dimethoxyethylene, tetramethoxyethylene, is discussed on the basis of the ^1H and ^{13}C NMR spectra.

Im Laufe unserer Untersuchungen über die π -Komplexbildung „elektronenreicher“ Olefine mit Übergangsmetallverbindungen^{1,2} ergab sich das Problem, den Einfluß von Methoxy-Substituenten auf die Ladungsdichte und die Ladungsverteilung in einer C=C-Doppelbindung abzuschätzen. Wir haben daher die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der methoxy-substituierten Äthylene aufgenommen und verglichen (Tab. I). In der Reihe Äthylen-Tetramethoxyäthylen sind als Zwischenglieder das mono-substituierte und die 3 isomeren disubstituierten Äthylenderivate bekannt (Tab. I); Trimethoxyäthylen wurde bisher nicht beschrieben.

^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren der methoxy-substituierten Äthylene sind einfach, da außer im Falle des Methylvinyläthers (ABM-System) ausschließlich Singulets beobachtet werden. Während die chemische Verschiebung der Methoxy-Protonen erwartungsgemäß nur in engen Grenzen (δ 3,4–3,6 ppm) variiert, kann sich das Signal der olefinischen Protonen erheblich (δ 3,1–6,6 ppm) verschieben; besonders auffallend ist die starke Variation des Olefinprotonen-Singulets bei den 3 isomeren Dimethoxyäthylenen (Tab. I, Abb. 1). Die Einführung einer Methoxygruppe in Äthylen führt zu einer starken Störung der ursprünglich symmetrischen Ladungsverteilung in der C=C-Doppelbindung: Im Vinyl-

Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren der methoxy-substituierten Äthylenderivate (schematisch).

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. M. HERBERHOLD, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, D-8000 München, Arcisstraße 21, BRD.

äther tritt das zur Methoxygruppe α -ständige Proton bei sehr niedrigem Feld (δ 6,54 ppm) auf, während die Protonen der terminalen Methylengruppe deutlich zu höherem Feld (δ 3,95 bzw. 4,15 ppm) verschoben sind. Diese für Vinyläther charakteristische Hochfeldverschiebung der Methylenprotonen wird auf die erhöhte Ladungsdichte zurückgeführt^{3–5}, die sich aus dem elektronen-

Tab. I. NMR-Spektren von CH_3O -substituierten Olefinen.

Olefin	^1H -NMR-Spektren Chem. Verschiebung (δ -Werte)*		^{13}C -NMR-Spektren Chem. Verschiebung (δ -Werte)** (^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante [Hz])		
	H(olefin)	OCH_3	$\text{C}^1(\text{olefin})$	$\text{C}^2(\text{olefin})$	OCH_3
	5,37	—	122,8 ^{13a} (156,2)		
	6,54 (H^1)* 3,95 (H^2); 4,15 (H^3)	3,52	153,3 (182,4)	85,2 (159,0)	54,3 (144,1)
	3,11	3,58	167,9 (—)	54,7 (161,8)	55,0 (145,6)
	5,24	3,49	130,3 (180,7)	59,6 (141,6)	
	6,28	3,42	135,2 (180,7)	57,9 (144,0)	
	—	3,53	141,9 (—)	57,7 (144,0)	

* D_6 -Aceton, rel. int. TMS. ** D_6 -Benzol, rel. int. TMS. *** ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten: $J(\text{H}^1, \text{H}^2)$ 6,9 Hz; $J(\text{H}^1, \text{H}^3)$ 14,1 Hz; $J(\text{H}^2, \text{H}^3)$ 2,1 Hz.

liefernden Effekt der Alkoxysubstituenten im Sinne der mesomeren Grenzform 2 ergibt:

Noch wesentlich stärker wird diese Ladungsübertragung im unsymmetrisch disubstituierten Äthylenderivat 1.1-Dimethoxyäthylen (= Keten-dimethylacetal), wo die Methylengruppe ($\delta(\text{CH}_2)$ 3,11 ppm in D_6 -Aceton) unter dem Druck zweier CH_3O -Substituenten steht und daher wie im Keten selbst ($\delta(\text{CH}_2)$ 2,47 ppm, ohne Solvens⁶) partiell anionischen Charakter besitzt. Auch einfache MO-Überlegungen lassen erkennen, daß die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in Enoläthern des Typs $(\text{RO})_2\text{C}=\text{CH}_2$ stark polarisiert sein muß (vgl. ^{7,8}).

In den symmetrisch disubstituierten Äthylen-derivaten *cis*- und *trans*-1.2-Dimethoxyäthylen ist

die Ladungsverteilung innerhalb der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung sicherlich symmetrisch. Das thermodynamisch stabilere⁹ *cis*-Isomere zeigt etwa dieselbe Abschirmung der olefinischen Protonen wie das unsubstituierte Äthylen (Tab. I), während die beträchtliche Entschirmung der Olefinprotonen in *trans*-Dimethoxyäthylen (δ 6,28 ppm) auf eine etwas verminderte Ladungsdichte an den olefinischen H-Atomen hinweist. Offenbar kommt im Falle *trans*-ständiger Alkoxysubstituenten der elektronenabziehende induktive Effekt des Äthersauerstoffs stark zur Geltung. Der hohe positive Wert der Abschirmungsdifferenz („differential shielding“, vgl. ¹⁰) $\delta(\text{cis}) - \delta(\text{trans})$ von etwa 1 ppm ist für *cis/trans*-isomere Di(alkoxy)olefine typisch¹¹.

^{13}C -NMR-Spektren

Obwohl die chemische Verschiebung der ^{13}C -Atome besonders empfindlich auf die Ladungs- und Bindungsverhältnisse eines organischen Moleküls anspricht, ist die Verwendung der ^{13}C -Sonde bei der

Diskussion von Ladungsdichten gefährlich (vgl. ¹²), weil die chemische Verschiebung eines C-Atoms von mehreren, teilweise gegenläufigen Faktoren abhängt. Immerhin sollten bei Reihen ähnlicher Verbindungen (wie bei den hier diskutierten Methoxyäthylenen) Trends in der Ladungsdichte* erkennbar werden. Sicherlich kann die Differenz der chemischen Verschiebungen zweier olefinischer C-Atome ($\Delta\delta$) als qualitatives Maß für die Polarität einer C=C-Doppelbindung angesehen werden¹²: Aus Tab. I ergibt sich demnach, daß Methylvinyläther ($\Delta\delta$ 68 ppm, vgl. ^{13c}) und 1.1-Dimethoxyäthylen (=Keten-dimethylacetal, $\Delta\delta$ 113 ppm) eine besonders stark polarisierte Doppelbindung besitzen. Die zunehmende Abschirmung des unsubstituierten Methylenkohlenstoffs C² steht mit einer zunehmenden Konzentration negativer Ladung auf C² in Einklang. Auch hier ist ein Vergleich mit dem ¹³C-NMR-Spektrum des Ketens^{14,15} interessant, das einen extrem großen $\Delta\delta$ -Wert von 192 ppm und eine überraschend starke Abschirmung des terminalen CH₂-Kohlenstoffatoms (δ (CH₂) 2,5 ppm ¹⁴) zeigt.

In der Reihe *cis*-Dimethoxyäthylen (δ 130,3) – *trans*-Dimethoxyäthylen (δ 135,2) – Tetramethoxyäthylen (δ 141,9 ppm) nimmt die Entschirmung der olefinischen C-Atome stetig zu¹⁶. Dies läßt sich mit Vorbehalt zu einer abnehmenden Gesamtladungsdichte an den C-Atomen der C=C-Doppelbindung in Beziehung setzen, wie sie durch den stark induktiven Effekt *trans*-ständiger Methoxysubstituenten bewirkt werden kann. Diese Betrachtungsweise wird gestützt durch die IR- und ¹H-NMR-Spektren der π -Komplexe methoxy-substituierter Äthylene vom Typ Cyclopentadienyldicarbonyl-olefin-mangan, C₅H₅Mn(CO)₂(olefin)¹:

Aus den C $\equiv$ O-Valenzabsorptionen der CO-Liganden und aus der chemischen Verschiebung der Cyclopentadienyl-Ringprotonen läßt sich ableiten, daß der insgesamt resultierende Ladungsübergang von der C=C-Doppelbindung zum Zentralmetall Mangan im Falle des Methylvinyläthers und 1.1-Dimethoxyäthylens höher ist als bei Äthylen, während im Falle der Olefine mit *trans*-ständigen Methoxy-Substituenten (*trans*-Dimethoxyäthylen

und insbesondere Tetramethoxyäthylen) ein verminderter Ladungsübergang auf das Metall angezeigt wird.

Experimentelles

1.1-Dimethoxyäthylen (CH₃O)₂C=CH₂, wurde nach Literaturvorschriften aus Bromacetaldehyd²⁰ oder Chloracetaldehyd-dimethylacetal²¹ dargestellt. Als Nebenprodukt entsteht Orthoessigsäure-trimethylester, CH₃-C(OCH₃)₃ (vgl. ²¹), (¹H-NMR: δ (CH₃) 1,37, δ (OCH₃) 3,21 ppm in D₆-Aceton; ¹³C-NMR: δ (CH₃) 18,9, δ (C_q) 115, δ (CH₃O) 49,5 ppm in D₆-Benzol).

Tetramethoxyäthylen wurde durch Pyrolyse von 5-Phenyl-1.2.3.4-tetrachlor-7.7-dimethoxy-norbornadien²² in Paraffinöl (vgl. ²³) bei 150–155 °C im Hochvakuum erhalten.

Cis- bzw. *trans*-Dimethoxyäthylen wurde uns freundlicherweise von der Dynamit Nobel AG, Lülsdorf, zur Verfügung gestellt.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden in D₆-Aceton auf dem Gerät Varian EM-360, die ¹³C-NMR-Spektren in D₆-Benzol auf dem Gerät Bruker HFX-90 aufgenommen. Die gemessenen Werte stimmen befriedigend mit den unter verschiedenen Meßbedingungen und in anderen Solvenzien erhaltenen ¹H-NMR-Daten für Methylvinyläther^{3–5}, und Tetramethoxyäthylen^{22,25} sowie den ¹³C-NMR-Daten für Methylvinyläther^{13c,26} überein. (Die in Ref. 24 für *cis*-Dimethoxyäthylen angegebene chemische Verschiebung der Olefinprotonen enthält offenbar einen Druckfehler.)

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. W. HOFFMANN, Marburg, Herrn Dozent Dr. J. FIRL und Herrn Dr. S. SOMMER, München, für zahlreiche Diskussionen. Der Dynamit Nobel AG, Lülsdorf, sind wir für die Überlassung von *cis/trans*-Dimethoxyäthylen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur (November 1975):

Herr Professor Dr. R. W. Hoffmann, Marburg, hat vorgeschlagen, die gemessenen chemischen Verschiebungen δ (¹³C) mit einem geschätzten Wert zu vergleichen, der nur den (ungefähr bekannten) induktiven Effekt der CH₃O-Gruppe berücksichtigt. Aus der Differenz der „induktiven“ Schätzwerte und der Meßwerte kann die Größenordnung des mesomeren Effekts der CH₃O-Substituenten abgeleitet werden, der zu einer Zunahme der π -Ladungsdichte führt. So ist die π -Ladungsdichte an den olefinischen C-Atomen des „elektronenreichen“ Tetramethoxyäthylens¹⁹ sicherlich höher als in Äthylen, obwohl die Gesamtladungsdichte aufgrund der induktiven Wirkung der CH₃O-Gruppen kleiner sein muß.

* Unter „Ladungsdichte“ soll die Gesamtladungsdichte verstanden werden, d.h. die in einem bestimmten Kugelvolumen um den ¹³C-Kern insgesamt vorhandene elektrische Ladung, die sowohl σ - als auch π -Bindungen umfaßt.

- ¹ M. HERBERHOLD, G. O. WIEDERSATZ und C. G. KREITER, J. Organomet. Chem., im Druck.
- ² G. O. WIEDERSATZ, Dissertation, Techn. Universität, München 1975.
- ³ C. N. BANWELL und N. J. SHEPPARD, Mol. Phys. **3**, 351 [1960].
- ⁴ J. FEENEY, A. LEDWITH und L. H. SUTCLIFFE, J. Chem. Soc. **1962**, 2021.
- ⁵ R. T. HOBGOOD (Jr.), G. S. REDDY und J. H. GOLDSTEIN, J. Phys. Chem. **67**, 110 [1963].
- ⁶ E. L. ALLRED, D. M. GRANT und W. GOODLETT, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 673 [1965].
- ⁷ N. J. TURRO, C. LEE, N. SCHORE, J. BARLTROP und H. A. J. CARLESS, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3079 [1971].
- ⁸ H. BOCK, G. WAGNER, K. WITTEL, J. SAUER und D. SEEBACH, Chem. Ber. **107**, 1869 [1974].
- ⁹ J. T. WALDRON und W. H. SNYDER, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5491 [1973].
- ¹⁰ L. M. JACKMAN und R. H. WILEY, J. Chem. Soc. **1960**, 2881.
- ¹¹ Für 1,2-Diäthoxyäthylen ($\delta(\text{cis})$ 5,11, $\delta(\text{trans})$ 6,09 ppm) ergab sich ein Wert von $\Delta\delta = 0,98$ ppm: H. BAGANZ, K. PRAEFEKE und J. ROST, Chem. Ber. **96**, 2657 [1963].
- ¹² R. W. HOFFMANN und H. KURZ, Chem. Ber. **108**, 119 [1975].
- ¹³ J. B. STOTHERS, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York und London 1972; a) S. 70, b) S. 72, c) S. 184, d) S. 186–187.
- ¹⁴ J. FIRL und W. RUNGE, Angew. Chem. **85**, 671 [1973]; Angew. Chem. Int. Ed. **12**, 668 [1973]; Z. Naturforsch. **29b**, 393 [1974].
- ¹⁵ G. A. OLAH und P. W. WESTERMAN, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3706 [1973]; G. A. OLAH, J.-M. DENIS und P. W. WESTERMAN, J. Org. Chem. **39**, 1206 [1974].
- ¹⁶ Zum Vergleich seien die entsprechenden δ_C -Werte der olefinischen C-Atome für weitere Gruppen substituierter Äthylene angegeben:
- cis*-But-2-en 123,3, *trans*-But-2-en 124,5^{13a}, Tetramethyläthylen 123,2 ppm^{13b}; *cis*-Dichloräthylen 119,3, *trans*-Dichloräthylen 121,1^{13d}, Tetrachloräthylen 121,4 ppm^{13d}; *cis*-Dicyanäthylen 120,8, *trans*-Dicyanäthylen 120,2^{13d}, Tetracyanäthylen 112,5 ppm¹⁷.
- ¹⁷ O. A. GANSOW, R. A. BURKE, R. B. KING und M. S. SARAN, Inorg. Nucl. Chem. Letters **10**, 291 [1974]; zur Umrechnung in die TMS-Skala wurde $\delta_C(\text{CS}_2) = 192,8$ ppm¹³ gesetzt (vgl. ¹⁸).
- ¹⁸ Bei Tetracyanäthylen sind die δ_C -Werte etwas lösungsmittelabhängig; eigene Messungen ergaben $\delta_C(\text{olefin})$ 113,5 und $\delta_C(\text{CN})$ 109,6 ppm in D₆-Aceton gegenüber $\delta_C(\text{olefin})$ 108,7 und $\delta_C(\text{CN})$ 108,0 ppm in D₆-Benzol (CT-Komplexbildung).
- ¹⁹ R. W. HOFFMANN, Angew. Chem. **80**, 823 [1968]; Angew. Chem. Int. Ed. **7**, 754 [1968]; vgl. auch weitere Arbeiten in Chem. Ber.
- ²⁰ E. J. COREY, J. D. BASS, R. LE MAHIEU und R. B. MITRA, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5570 [1967].
- ²¹ S. M. McELVAIN und H. F. McSHANE (Jr.), J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2662 [1952]; S. M. McELVAIN und G. R. McKAY (Jr.), J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5601 [1955].
- ²² R. W. HOFFMANN und H. HÄUSER, Tetrahedron Letters **1964**, No. 4, 197; Tetrahedron **21**, 891 [1965].
- ²³ R. W. HOFFMANN, U. BRESSEL, J. GELHAUS, H. HÄUSER und G. MÜHL, Chem. Ber. **104**, 2611 [1971].
- ²⁴ J. T. WALDRON und W. H. SNYDER, J. Org. Chem. **38**, 3059 [1959].
- ²⁵ D. M. LEMAL, E. P. GOSSELINK und A. AULT, Tetrahedron Letters **1964**, No. 11, 579; D. M. LEMAL, E. P. GOSSELINK und S. D. MCGREGOR, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 582 [1966].
- ²⁶ G. MIYAJIMA, K. TAKAHASHI und K. NISHIMOTO, Org. Magn. Res. **6**, 413 [1974].